

SÉRIE A, n° 3364

N° D'ORDRE

4236

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Vincent COLLET

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS COMPLEXES DES MÉTAUX DE
TRANSITION PAR SPECTROGRAPHIE X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1959 devant la Commission d'Examen.

M. J. WYART *Président.*

M^{lles} Y. CAUCHOIS }
QUINTIN } *Examinatrices.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
Quai des Grands-Augustins, 55

1959

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Vincent COLLET

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS COMPLEXES DES MÉTAUX DE
TRANSITION PAR SPECTROGRAPHIE X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1959 devant la Commission d'Examen.

M. J. WYART *Président.*

M^{lles} Y. CAUCHOIS }
QUINTIN } *Examinatrices*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

Doyen..... J. PÉRES.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PONCIN.....	T	Mécanique générale.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
De BROGLIE.....	T	Théories physiques.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
PÉRES.....	T	Mécanique des fluides et application.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
M. CURIE.....	T	Physique (S. P. C. N.).	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	JUNG.....	T	Pétrographie.
BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
PLANTÉFOL.....	T	Botanique.	WIEMANN.....	T	Chimie organique structurale.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
BOULIGAND.....	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
WYART.....	T	Minéralogie.	AMIEL.....	T	Chimie générale (P. C. B.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
MANGEOT.....	T	Biologie végétale.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P. C. B.).
P. AUGER.....	T	Physique quantitative et Relativité.	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
MONNIER.....	T	Physiologie générale	MAY.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).	FELDMANN.....	T	Biologie (P. C. B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. S.).	GUINIER.....	T	Physique des solides.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	JOST.....	T	Physiologie comparée.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
Mlle COUSIN.....	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	MALAVARD.....	T	Aviation.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
KASTLER.....	T	Physique (E. N. S.).	NORMANT.....	T	Chimie organique.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	BÉNARD.....	T	Chimie minérale.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	BUVAT.....	T	Botanique (E. N. S.).
RIVIERE.....	T	Géologie (S. P. C. N.).	DUGUÉ.....	T	Statistique mathématique.
GAUTHIERET.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).	GELOSO.....	T	Chimie (S. P. C. N.).
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
MAX MORAND.....	T	Enseignement de Physique.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
SOLEILLET.....	T	Physique.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DESTRIAU.....	T	Physique (M. P. C.).
DANJON.....	T	Astronomie.	Mlle LE BRETON.....	T	Physiologie générale.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	SALEM.....	T	Mathématiques générales.
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LELONG.....	T	Mathématiques générales.
PEITIT.....	T	Biologie maritime.	DEVILLERS.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.	EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	FRANÇON.....	T	Physique (S. P. C. N.).
EICHHORN.....	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
De CUGNAC.....	T	Biologie végétale. (S. P. C. N.).	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M. P. C.).
Mlle CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.	PISOT.....	T	Calcul des probabilités.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	ROCH (E.).....	T	Géologie.
L'HÉRITIER.....	T	Génétique.	SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
GRIVET.....	T	Radioélectricité.	ZAMANSKY.....	T	Paléontologie stratigraphique.
			LENNUIER.....	T	Mathématiques générales.
			RIZET.....		Physique (M. G. P.).
			ROUTHIER.....		Génétique.
			Mme TONNELAT.....	T	Géologie appliquée.
			DIXMIER.....	T	Théories physiques.
				T	Mathématiques (M. P. C.).

SOUCHAY.....	T	Chimie générale.	CAMUS.....	Biologie végétale (P. C. B.).
AIGRAIN.....	T	Électrotechnique.	CASTAING.....	Physique générale.
BRUSSET.....		Chimie minérale.	CURIEN.....	Minéralogie et Cristallogra-
M. LÉVY.....		Physique théorique.		phie.
M ^{me} CHAIN.....		Chimie biologique.	MOYSE.....	Physiologie végétale.
M ^{me} HUREL-PY. .		Biologie végétale (P. C. B.).	NOIROT.....	Évolution des êtres organisés.
PIAUX.....		Chimie (P. C. B.).	PANNETIER.....	Chimie (S. P. C. N.).
BRUN.....		Mécanique expérimentale des	POSSOMPES.....	Biologie animale (P. C. B.).
		fluides.	PULLMANN.....	Chimie théorique.
LEDERER.....	T	Chimie des substances orga-	TEILLAC.....	Physique nucléaire et Radio-
		niques naturelles.		activité.
M ^{me} DUBREIL. .	T	Mathématiques.	TONNELAT.....	Biologie physico chimique.
M ^{me} LELONG....	T	Mathématiques (E. N. S.).	VILLE.....	Économétrie.
BELLAIR.....	T	Géologie (S. P. C. N.).	WILLEMART.....	Chimie (P. C. B.).
COTTE.....	T	Physique (M. P. C.).	DODÉ.....	T Chimie.
J. E. DUBOIS. .	T	Chimie (S. P. C. N.).	FREYMANN.....	T Physique (S. P. C. N.).
LAMOTTE.....		Zoologie (E. N. S.).	GUINOCHET.....	T Biologie végétale (Orsay).
MICHEL ANDRÉ....	T	Chimie (S. P. C. N.).	ROLLET.....	T Chimie (P. C. B.).
OLMER.....	T	Énergétique générale.	M ^{me} JOSIEN.....	T Chimie (P. C. B.).
ROUAULT.....	T	Physique générale.	CHEVALLEY.....	T Géométrie algébrique et théo-
GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.		rie des groupes.
BARCHEWITZ....		Chimie physique.	ARNOULT.....	T Physique (Orsay).
BROSSEL.....		Physique atomique.	CHAPELLE.....	T Physique (P. C. B.).
BUSER.....		Biologie animale (P. C. B.).	DELANGE.....	T Mathématiques (Orsay).
			DENY.....	T Mathématiques (Orsay).
			GERMAIN.....	T Mécanique théorique des fluides.
			LUCAS G.....	T Géologie.

Secrétaire général..... CH. MONIER.

A mon Maître,

Mademoiselle Y. CAUCHOIS

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris,
Directeur du Laboratoire de Chimie Physique

Hommage de ma profonde reconnaissance

A MA MÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

L'ensemble de cette étude a été dirigé par Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur à la Sorbonne, qui m'en a proposé le sujet et m'a permis de le mener à bonne fin.

Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de mes plus sincères sentiments de reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues du Laboratoire de Chimie Physique pour l'aide qu'ils m'ont apportée par leurs précieux conseils, et tout particulièrement Monsieur C. MANDÉ dont la cordiale sympathie a été pour moi une aide précieuse au début de ce travail.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES COMPOSÉS COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION PAR SPECTROGRAPHIE X

CHAPITRE I.

INTRODUCTION.

I.1. La spectroscopie X parmi les différentes méthodes d'étude des composés complexes.

La somme des connaissances acquises sur la structure des composés complexes des métaux de transition est le fruit d'un long processus de confrontation entre des modèles, reflétant d'une façon schématique et partielle les propriétés des composés, avec les données expérimentales, de plus en plus nombreuses et complètes, résultant de l'examen des composés par des méthodes de plus en plus fines et pénétrantes.

L'histoire de nos connaissances concernant la structure des composés

complexes est donc jalonnée par une suite de modèles qui représentent de mieux en mieux la réalité : formules brutes, formules développées selon le système de Werner, modèles dans l'espace des cristallographes, enfin schémas de remplissage électronique de Pauling.

Le processus se fait donc en deux étapes : établissement d'un schéma ou d'un modèle reflétant les propriétés connues et permettant parfois de prévoir d'autres propriétés; confrontation de ce modèle avec de nouveaux résultats expérimentaux amenant à la critique du modèle ancien puis à la création d'un modèle nouveau, reflet de notre connaissance à un moment donné; ces modèles sont donc les étapes utiles de notre marche en avant dans l'élaboration d'une théorie de la structure de la matière, mais on ne peut jamais oublier qu'ils ne sont qu'un reflet partiel de la réalité, une simplification grossière, et il ne faut donc pas s'étonner qu'ils ne puissent rendre compte de toutes les propriétés des composés.

Nous ne pouvons entreprendre ici une discussion complète de la valeur de chacune des méthodes permettant d'obtenir des informations sur la structure des composés complexes. Chaque méthode a ses difficultés propres et les résultats qu'elle fournit mènent rarement à une certitude. Dans la plupart des cas, elles permettent seulement d'éliminer telle ou telle hypothèse ou de renforcer telle ou telle autre.

On établira donc avec certitude la structure d'un composé lorsque toutes les méthodes donneront des résultats convergeant vers un même modèle. Malheureusement on se heurte à de nombreuses difficultés : l'étude systématique d'un composé par toutes les méthodes possibles est rarement réalisable car une telle entreprise nécessiterait de nombreuses techniques et, par conséquent, ne peut être entreprise par un seul laboratoire. On se ralliera donc à une autre solution qui consiste dans l'étude d'une série de composés par une même technique, étude qu'on fera suivre d'une discussion, aussi complète que possible où l'on confrontera les résultats obtenus avec ceux provenant d'autres techniques expérimentales.

C'est cette dernière solution que nous avons adoptée dans notre : *Contribution à l'étude par spectrographie X des composés complexes des métaux de transition.*

I.2. Domaine d'application de la spectroscopie X aux composés complexes.

α. LA SPECTROSCOPIE X. — La spectroscopie X est, dans son principe, la méthode la plus directe pour l'étude des électrons extérieurs d'un atome et c'est à ce titre qu'elle occupe la première place parmi les

différents moyens physicochimiques permettant d'attribuer à un composé telle ou telle configuration électronique.

Nous ne rappellerons pas ici les grands principes et les bases de la spectroscopie X qui sont déjà établis depuis longtemps ([9], [10], [11], [12]), mais nous chercherons à appliquer ces principes dans le domaine qui nous occupe.

Pour tirer le maximum de données de la méthode spectrographique, il faut obtenir des courbes d'absorption avec tous leurs détails, sans aucune ambiguïté, puis pouvoir les interpréter. D'où deux catégories de difficultés : difficultés expérimentales liées à l'obtention des courbes, et difficultés théoriques pour leur interprétation.

Dans le premier domaine, un grand pas en avant a été réalisé à la suite des travaux entrepris sur l'effet d'épaisseur [43]. On a pu montrer, en particulier dans notre laboratoire sur les spectres d'absorption L du nickel, qu'en utilisant de faibles épaisseurs d'écrans, des détails inédits pouvaient être mis en évidence ([16] et [36]).

Il existe deux méthodes d'enregistrement des spectres, l'une utilisant les compteurs, l'autre les plaques photographiques. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients, la première étant en général plus rapide que la seconde, mais c'est la seconde que nous avons préférée.

Dans le second domaine, celui de l'interprétation, notons qu'il est bien rare qu'on puisse dépouiller une courbe d'absorption comme l'ont fait L. G. Parratt pour l'argon [42] ou K. G. Brogren [7] pour les gaz rares en parlant des termes spectraux optiques. Pour l'état solide, le problème se complique; citons à cette occasion les travaux de J. A. Soules et C. H. Shaw [55], de F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et R. Ramberg [46] et de Y. Cauchois et N. F. Mott [19]. Jusqu'à présent, on se contentait d'interpréter les accidents les plus marquants des courbes d'absorption (raies blanches et préabsorptions) comme l'ont fait, par exemple, Boke [5] et Kauer [29] pour toute une série de composés complexes de métaux de transition.

L'analogie entre les accidents de la courbe d'absorption X et les termes optiques de l'atome considéré, nette pour le cas des gaz rares, devient beaucoup plus floue dans le cas où l'atome entre dans des composés complexes à l'état solide.

Dans la mesure où il est impossible de dépouiller complètement un spectre d'absorption, on pourra faire appel à la méthode qui consiste à comparer le spectre d'absorption X d'un composé de structure inconnue à celui d'un composé de structure connue.

On peut tracer aussi, comme cela est devenu courant au laboratoire, des courbes en intensités vraies, c'est-à-dire des courbes donnant la variation du coefficient d'absorption et non plus des courbes donnant seulement la variation d'une fonction de l'intensité transmise. Mais l'obtention de telles courbes n'est pas toujours possible. Nous n'avons pas pu réaliser une

telle transformation de nos courbes relatives aux complexes du nickel. Par contre, une telle transformation a été effectuée pour un complexe du platine $[\text{Pt}(\text{OH})_6] \text{Na}_2$. On a pu ainsi vérifier directement pour ce composé que la courbe transformée différerait peu de la courbe microphotométrique initiale.

La méthode spectrographique est donc théoriquement la plus efficace pour l'éclaircissement des problèmes de la structure des composés, mais c'est aussi la plus délicate, car il s'agit de pouvoir préciser et interpréter le grand nombre de données brutes qu'elle fournit.

β. TYPES DE PROBLÈMES ABORDÉS. — Nous établirons plus loin la liste des différents schémas de remplissage électronique possibles pour chaque composé étudié, entre lesquels nous essayerons de choisir celui qui convient le mieux en nous basant sur les données de la spectrographie X et sur celles apportées par d'autres méthodes. C'est le premier type de problème que nous rencontrerons.

Le second type de problème que nous aborderons sera celui de la charge du noyau central du complexe. Quelques considérations théoriques ont déjà été exposées à ce sujet (L. Pauling [45]), et nous chercherons donc à établir, grâce à la spectroscopie X, des résultats quantitatifs dans ce domaine.

En dehors de ces questions relatives à la structure des composés, nous examinerons d'autres problèmes relatifs à la spectroscopie X des composés complexes, tels que le phénomène de la parution des raies blanches et l'étude descriptive de la forme et de la position des structures proches de la discontinuité d'absorption.

γ. LIMITATION DU DOMAINE DE NOTRE ÉTUDE. — Les métaux de transition constituent trois séries :

Première série :

Cr	Mn	Fe	Co	Ni
24	25	26	27	28

Deuxième série :

Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
42	43	44	45	46

Troisième série :

W	Re	Os	Ir	Pt
74	75	76	77	78

L'idéal serait de pouvoir étudier les spectres d'absorption K et L de tous les composés complexes de ces métaux. Les spectres K nous

permettent d'obtenir des informations sur les niveaux p et les spectres L nous donnent les informations sur les niveaux d . Mais les conditions expérimentales limitent considérablement nos possibilités d'étude.

En effet :

Première série. — Il est impossible d'obtenir les spectres d'absorption L de ces composés, car il faudrait travailler sous vide avec des écrans extrêmement minces.

Deuxième série. — Le domaine L est difficilement accessible pour les mêmes raisons; quant au domaine K la dispersion est beaucoup trop mauvaise pour obtenir des données utilisables.

Troisième série. — Pour le domaine K , à la mauvaise résolution s'ajoutent de grandes difficultés expérimentales; par contre, le domaine L est facilement accessible et la dispersion est acceptable.

Nous sommes donc limités par les conditions expérimentales à l'étude des complexes de la première série dans le domaine K et aux complexes de la troisième série dans le domaine L .

Un second facteur qui intervient pour limiter le champ de nos investigations, est la nécessité que les composés étudiés soient stables et résistants à l'action prolongée des rayons X .

Le troisième facteur déterminant le choix des composés à étudier est la prise en considération des travaux antérieurs. Ceux-ci portaient en effet, principalement sur le domaine K des composés complexes des éléments de la première série et étaient presque inexistants sur le domaine L des composés complexes de la troisième série.

Nous avons donc fait porter notre effort principal sur 20 composés complexes du platine, domaine complètement inexploré, puis sur une douzaine de composés complexes du nickel et du cobalt pour lesquels différents problèmes avaient été soulevés. Nous avons, enfin, entrepris accessoirement l'étude d'autres composés complexes, tels le cyanure d'or et un composé du rhénium $[\text{Re Cl}_6] \text{K}_2$, ainsi que quelques oxydes mixtes du cobalt.

Nos efforts se sont révélés fructueux, tant dans le domaine des composés complexes du platine, dont l'étude a permis de mettre en évidence la faible charge du noyau central, ainsi que d'apporter de nouvelles données expérimentales relatives aux « raies blanches », que dans le domaine des composés complexes du nickel et du cobalt où nous avons pu établir des données nouvelles concernant les spectres d'absorption des composés de structure octaédrique, données que nous essayerons d'interpréter et d'expliquer.

I.3. Position de la question et orientation du présent travail.

La répartition des électrons extérieurs d'un atome métallique, noyau d'un composé complexe, détermine la structure du complexe entier. L'étude de cette répartition est, par conséquent, l'un des problèmes les plus intéressants de la Chimie minérale. Quelques travaux ont déjà été effectués dans ce domaine par Y. Cauchois [13] sur certains complexes du cobalt, et c'est dans ce cadre que M^{lle} Y. Cauchois m'a proposé d'entreprendre ce travail.

Il serait impossible d'exposer ici, même succinctement, la floraison de travaux des auteurs étrangers dans le domaine de l'étude des composés complexes par spectroscopie X, et d'en donner un examen critique. Signalons seulement que le nombre de publications récentes sur ce sujet prouve l'actualité de ces problèmes et le grand intérêt qu'ils présentent.

Le Laboratoire de Chimie Physique possédant le matériel nécessaire pour l'étude spectroscopique par la méthode photographique qui s'adapte le mieux ici, notre tâche a été de ce fait grandement facilitée.

Nous ne saurions trop remercier M^{lle} Y. Cauchois de nous avoir guidé dans cette étude passionnante, ainsi que pour l'aide efficace et les conseils bienveillants qu'elle nous a prodigués tout au long de ce travail.

CHAPITRE II.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

II.1. Description du matériel utilisé.

Les spectres d'absorption K du cobalt et du nickel d'une part, et les spectres L du platine, du rhénium et de l'or d'autre part, se situent respectivement vers 1,5 et 1 Å. La spectrographie dans cette région peut être effectuée dans l'air, nous avons donc utilisé un spectrographe Cauchois de diamètre 40 cm, du type couramment employé au laboratoire.

L'installation, générateur à rayons X et tube démontable, d'usage courant au laboratoire, ont déjà été décrits par ailleurs [20].

Le spectrographe à focalisation par transmission, de diamètre 40 cm, a été conçu et réalisé par M^{lle} Y. Cauchois ([10], [11], [12]); il possède la propriété de concentrer les faisceaux monochromatiques diffusés provenant d'un faisceau incident très large suivant des lignes spectrales extrêmement étroites, ce qui lui confère une luminosité très grande pour un pouvoir de résolution élevé.

Le cristal que nous avons employé est un mica que nous avons sélectionné parmi un lot provenant du Madhya-Pradesh qui nous a été obligeamment donné lors de notre visite au laboratoire du Professeur Deodhar à Allahabad.

Le spectrographe est réglé avant chaque expérience pour l'angle de Bragg calculé pour la longueur d'onde moyenne à étudier, suivant l'équation

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \varphi.$$

Les spectres ont été photographiés sur des plaques Superfulgur (anti-halo) Guillemot, puis sur des plaques Anecra, enfin sur un autre type de plaques Anecra, plus sensibles, du même fabricant. Les plaques ont été développées dans des révélateurs appropriés, fraîchement préparés, dans une salle photographique dont la température était maintenue constante (18° C).

II. 2. Conditions optima d'obtention des spectres.

α. HAUTE TENSION. — Selon les conceptions courantes [50] la haute tension doit être égale à 1,5 fois le potentiel d'excitation des niveaux mis en jeu, soit $8,3 \text{ kV} \times 1,5 = 12,5 \text{ kV}$ pour les spectres K du nickel et $13,9 \text{ kV} \times 1,5 = 20,8 \text{ kV}$ pour les spectres L du platine. Nous avons adopté les valeurs 18 kV pour le nickel et 20 kV pour le platine, notre générateur ne nous permettant pas d'obtenir des tensions plus basses. Les débits étaient de 5 à 7,5 mA environ et les temps de pose variaient de 3 à 8 h suivant les composés étudiés et les types de plaques employées. Pour chaque composé on enregistrait deux plaques, avec des temps de pose différents, la plus claire se révélant en général meilleure pour les dépouillements microphotométriques.

La position d'une discontinuité d'absorption est déterminée à l'aide de raies de références, enregistrées de part et d'autre de la discontinuité. En ce qui concerne cette position nous nous sommes plutôt attaché à réaliser des séries de mesures homogènes que des mesures absolues, car les recoupements avec les travaux des autres auteurs sont difficiles dans ce domaine, ces derniers ne s'étant presque jamais intéressés à l'établissement de telles valeurs absolues.

Les longueurs d'ondes adoptées pour les raies d'émission et pour les positions des discontinuités d'absorption pour les métaux purs sont celles des tables de constantes de Y. Cauchois et H. Hulubei [17].

β. ÉCRANS ABSORBANTS. — L'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'écran à utiliser pour chaque discontinuité est donné par la formule de Sandström [49] dont la validité a été discutée en particulier par M. A. Blokhin et A. N. Gusatinski [4] :

$$x = 2,3 \frac{\log \mu_1 - \log \mu_2}{\mu_1 - \mu_2},$$

où x est la masse de l'élément absorbant en grammes par centimètre carré de l'écran, μ_1 et μ_2 sont les coefficients d'absorption massiques, respectivement du côté des courtes et des grandes longueurs d'onde de la discontinuité. Les coefficients d'absorption sont calculables par exemple à partir des courbes de E. Jönsson [26].

Mais les travaux récents sur l'effet d'épaisseur ([43], [16], [36]) ont montré l'importance qu'il fallait attacher à cette question pour l'obtention de spectres d'absorption convenables. Nous avons donc entrepris une étude expérimentale pour rechercher la valeur optimum du poids de poudre contenue dans l'écran, la gamme de valeurs expérimentales envisagées se situant de part et d'autre de la valeur calculée suivant la formule de Sandström.

La difficulté matérielle de constituer une gamme d'écrans pour chacun des produits faute d'une quantité suffisante de ceux-ci, nous a amené

à employer la méthode suivante : un composé-pilote, a été systématiquement étudié, puis en supposant que le rapport entre la valeur théorique du poids donné par la formule de Sandström et la valeur expérimentale du poids donnant le meilleur contraste reste inchangé lorsqu'on passe du composé-pilote au composé complexe de composition voisine, on détermine pour chaque composé « une valeur expérimentale indirecte ».

Pour les composés complexes du nickel et du cobalt, le composé-pilote choisi a été le sulfate double de nickel et d'ammonium hexahydraté, de formule $(\text{NH}_4)_2 \text{Ni} (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Différents écrans ont été préparés et il a été possible de conclure que la valeur expérimentale optimum du poids de la substance contenue dans l'écran était compris entre les $\frac{2}{3}$ et les $\frac{3}{4}$ de la valeur théorique selon Sandström.

Pour les composés complexes du platine, du rhénium et de l'or nous avons choisi le composé du rhénium $[\text{Cl}_5 \text{Re}] \text{K}_2$ dont la structure est sans doute analogue à $[\text{Cl}_5 \text{Pt}] \text{K}_2$ et dont le spectre d'absorption L_{III} présente une forte raie blanche. Ce produit nous a été obligeamment fourni en quantité appréciable par M^{lle} Tribalat. Le résultat de cette série d'expériences a donné une valeur optimum comprise entre la moitié et les deux-tiers de la valeur « théorique » selon Sandström.

L'effet d'épaisseur conduit à prendre des épaisseurs assez faibles pour les écrans, et il est parfois malaisé de réaliser de tels écrans bien homogènes.

Nous avons ainsi déterminé pour chaque produit les poids théoriques et le « poids expérimental indirect ». L'ensemble est consigné dans le tableau I.

Les écrans sont préparés entre deux feuilles de papier adhésif Scotch, dont l'absorption pour les rayons X dans ce domaine est faible. Un contrôle expérimental de ce fait a été réalisé.

II.3. Dépouillement et analyse des spectres.

Les pointés au comparateur se révélant impossibles pour la mesure des discontinuités tombant en plusieurs temps, l'ensemble des dépouillements a été effectué au microphotomètre Kipp (type Moll) perfectionné au laboratoire. Le grandissement est fixé à deux rapports : 7 et 50. Il existe plusieurs vitesses d'exploration. La vitesse moyenne a été adoptée car elle permet d'obtenir tous les détails avec un temps de dépouillement raisonnable. La condition essentielle pour l'obtention de bons microphotogrammes est la réalisation d'un parallélisme rigoureux entre la fente d'entrée, la fente de sortie du faisceau lumineux et les raies spectrales sur la plaque étudiée.

La détermination des longueurs d'onde a été effectuée par interpolation linéaire.

TABLEAU I.

Valeur calculée et expérimentale du poids de substance contenue dans les écrans.

Produits.		Produits.	
T.	E.	T.	E.
Ni(NH ₃) ₂ (SO ₄) ₂ 6H ₂ O (Pilote).....	96	{ Ni[C ₆ H ₅ As ₂ (CH ₃) ₃] ₂ { (ClO ₄) ₂	95
[Ni(NH ₃) ₆](ClO ₄) ₂	24	{ Ni[C ₆ H ₄ As ₂ (CH ₃) ₃] ₂ { Cl ₂	95
[Ni(NH ₂) ₂ (CH ₃) ₂ —NH ₂] ₂ { (ClO ₄) ₂	30	{ Ni ₁₀ Cl ₂ [C ₆ H ₄ As ₂ (CH ₃) ₃] ₂ { ClO ₄	24
[Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂] ₂ 2H ₂ O.....	36	{ Ni ₁₀ Cl ₂ [C ₆ H ₅ As ₂ (CH ₃) ₃] ₂ { Cl.....	24
[Ni(C ₅ H ₇ N—C ₅ H ₇ N) ₂](ClO ₄) ₂	48	{ Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	23
[Ni(NO ₂) ₆]K ₂ Pb.....	8	[Co(NH ₂ —(CH ₂) ₂ —NH ₂) ₃]Cl ₃	18
[Ni(CN) ₄]K ₂	13	{ Co(NH ₂ —(CH ₂) ₂ —NH—(CH ₂) ₂ —NH ₂) ₂]Cl ₃	30
[Ni(CN) ₄]K ₂ +KCN.....	13	{ Co(NH ₃) ₆ (CH ₃ NH ₂) ₂]Cl ₃	23
K ₂ [ReCl ₆] (Pilote).....	12	[PtCl ₂ (NH ₃) ₂].....	7
K ₂ ReO ₄	9	[PtCl ₄]K ₂	6
[Au(CN) ₂]K.....	10	[PtCl ₃] [Pt(NH ₃) ₄].....	7
[Pt(CN) ₄]Na ₂ 3H ₂ O.....	9	[Pt(SCN) ₄]K ₂	12
[Pt(CN) ₄]K ₂	9	[PtCl ₃ (HSO ₃) ₃](NH ₄) ₂	9
[Pt(CN) ₄]Ba ₂ 4H ₂ O.....	12	[Pt(NH ₄ SO ₃) ₄](NH ₄) ₂	6
[PtCl ₃ (CN) ₄]K ₂ 2H ₂ O.....	12	[PtCl ₂ (NO ₂) ₂]K ₂	13
[PtBr ₃ (CN) ₄]K ₂ 2H ₂ O.....	13	[Pt(NH ₂ OH) ₄](OH) ₂	10
[Pt(OH) ₆]Na ₂	9	[Pt(OH) ₂ (NH ₂ OH) ₂].....	9
[Pt(OH) ₆]H ₂	7	[PtCl ₄](NH ₄) ₂	6
[PtCl ₆]K ₂	12	[Pt(SO ₃) ₂](NH ₄) ₂ 2H ₂ O.....	9
[PtCl ₆](NH ₄) ₂	11		6

T, valeur calculée; E, valeur expérimentale directe (pilote) et indirecte (autres composés) en milligrammes par centimètre carré.
 Dans les composés II et 12 du nickel la valence III est indiquée.

La dispersion est donnée par la formule

$$d\lambda = \frac{\lambda}{R \operatorname{tg} \varphi},$$

où R est le rayon de courbure du cristal et φ l'angle de Bragg. Ainsi pour le nickel dans la région K , avec un cristal de mica [plans (201)] la dispersion est de 12,7 u. X/mm. Sur les microphotogrammes à grandissement 50, la dispersion est de 0,25 u. X/mm, soit environ 1,43 eV/mm.

Nous avons employé la méthode de mesure décrite par C. Mandé [36], c'est-à-dire mesure sur microphotogrammes de grandissement 50 avec un réglét permettant d'évaluer le $1/10^e$ de millimètre, et nous avons opéré sur un grand nombre de microphotogrammes pour obtenir des valeurs moyennes, qui ne soient pas sujettes à caution, ainsi que des courbes, dont les détails puissent être considérés comme certains.

Lorsque les détails sur les courbes sont de faible amplitude, il est parfois délicat de les résoudre. Le problème est donc le suivant : s'il existe des détails faibles sur une courbe d'absorption, comment vont-ils apparaître sur les microphotogrammes et quelle sera la probabilité de les obtenir ?

Nous sommes partis de l'étude du complexe de formule $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ pour lequel on a de bonnes raisons de penser que la courbe d'absorption K présente un double maximum (cf. *infra*, chap. III, discussion relative aux composés complexes du nickel) et nous avons étudié la reproductibilité de ces détails. Entre les deux sommets du double maximum se trouve un léger minimum. La hauteur sur le microphotogramme de ce léger minimum est du même ordre de grandeur que la perturbation causée par un amas de grain. Il faudrait donc, pour obtenir ce détail, explorer la plaque avec une fente assez haute (pour que la variation de la densité intégrée soit suffisante) et qu'il n'y ait pas de grains sur la surface explorée.

Les résultats expérimentaux nous ont montré qu'on obtenait rarement un microphotogramme sur lequel il n'y avait aucun grain dans la portion de la courbe qui nous intéressait.

Mais néanmoins on peut, à l'aide d'un certain nombre de microphotogrammes, présentant des courbes d'absorption perturbées par des grains, faire des recoupements permettant d'éliminer les petites fluctuations fortuites d'intensité dues aux grains de la plaque photographique. La granularité de la plaque limite donc la possibilité de mise en évidence des détails faibles.

Il est donc important, avant d'entreprendre la recherche d'un détail faible, d'envisager théoriquement quelle sera son intensité, en comparaison avec une perturbation provoquée par un amas de grains. Voyons sur un exemple, la manière de calculer, très approximativement, l'ordre

de grandeur d'un détail sur une courbe d'absorption. Soit à chercher l'importance qu'auraient les transitions $1s \rightarrow 4d$ dans le spectre d'absorption du nickel dans un complexe par rapport à la transition $1s \rightarrow 4p$.

On se sert en première approximation des données relatives aux spectres d'émission. Les raies d'émission correspondantes sont $K \beta_4$ pour $1s \rightarrow 4d$ et $K \beta_2$ pour $1s \rightarrow 4p$.

Nous allons être obligé de faire toute une série d'approximations. La première consiste à prendre les données relatives au nickel métal, puisqu'on ne peut obtenir le spectre d'émission du nickel contenu dans un complexe. Comme nous n'avons aucune donnée concernant le rapport des intensités $K \beta_2$ et $K \beta_4$ pour le nickel, nous nous référerons aux raies du platine correspondant. Cette approximation est grossière mais comme nous n'avons conçu aucun autre moyen d'approcher le problème il nous est difficile de procéder autrement.

Les données relatives aux intensités de $K \beta_2$ et $K \beta_4$ pour le platine sont dans le rapport 9/0,21 d'après O. Beckman [2].

L'ordre de grandeur du rapport entre ces deux transitions serait donc de 45 environ. La valeur de ce nombre est naturellement très discutable, mais si l'accident correspondant à des transitions $1s \rightarrow 4p$ est déjà faible, on conçoit que l'accident $1s \rightarrow 4d$ devrait être encore beaucoup plus faible.

Cette façon de voir néglige complètement l'état de remplissage des niveaux. On ne peut que déplorer l'absence de données dans le domaine des calculs de probabilité de transition.

Pour améliorer la résolution, nous avons donc choisi pour l'étude des composés du platine une plaque à grains plus fins, ce qui augmentait considérablement le temps de pose lors de la prise des spectres. Les temps de pose étaient admissibles pour les composés du platine, pour lesquels on aurait eu 1 à 2 h de pose avec des plaques Superfulgur, soit 4 à 8 h avec des plaques Anecra (1^{er} type) et 3 à 6 h avec des plaques Anecra (2^e type) plus sensibles. Par contre, il n'était pas question d'utiliser des plaques à grains fins pour les composés du nickel et du cobalt, dont la prise des spectres demandaient déjà de 5 à 7 h avec les plaques Superfulgur.

Dans tous les cas nous avons augmenté le nombre des microphotogrammes pour améliorer la valeur de nos résultats. Malgré tous nos efforts il a été parfois impossible d'arriver à une certitude. Dans ces cas, nous donnerons les deux versions possibles, avec pour chacune une fraction indiquant le rapport entre la fréquence d'apparition de la version considérée et le nombre total d'enregistrements effectués.

CHAPITRE III.

ÉTUDE DES COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION DE LA PREMIÈRE SÉRIE (Ni, Co).

Ce chapitre comprendra deux sections, la première étant consacrée aux problèmes relatifs aux composés du nickel, la seconde se rapportant aux composés du cobalt.

SECTION A : COMPOSÉS DU NICKEL.

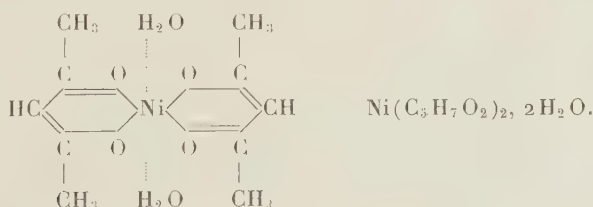
Cette section est divisée en trois parties : étude du nickel bis-acétylacétone hydraté, problèmes se rapportant à l'étude du remplissage des bandes $4p$, étude d'un couple de complexes du nickel trivalent.

III.A.1. Étude du nickel bis-acétylacétone hydraté.

α . POSITION DU PROBLÈME ET SCHÉMAS ÉLECTRONIQUES POSSIBLES. — La structure cristallographique du nickel bis-acétylacétone hydraté n'est pas encore déterminée, et les différentes méthodes employées jusqu'à présent dans ce domaine n'ont pas donné des indications allant dans le même sens. Nous essayerons donc de classer les données relatives à ce sujet afin de bien situer le problème.

La coordinance du noyau ne peut être que 4 ou 6 selon que les deux oxygènes des molécules d'eau se trouvent assez éloignés ou participent étroitement à la structure du composé.

La formule développée admise (d'après les données résultant des études chimiques) est la suivante (G. Maki [34]) :



Cette formule ne traduit que la composition chimique du composé, c'est-à-dire l'existence d'un noyau central entouré par deux groupes acétylacétone et par deux molécules d'eau. Ainsi cette formule représente aussi bien la structure carré plan (dans ce cas les deux groupements acétylacétone sont dans un même plan) que la structure tétraédrique (dans ce cas les deux groupements acétylacétone seraient dans des plans perpendiculaires entre eux). Elle représente aussi les autres formes structurales possibles (octaédriques, pyramide tétragonale, etc.).

Si l'on prend le tableau des *Arrangements spatiaux des liaisons hybrides et les possibilités de formation de liaisons multiples* de Kimball [30] pour les coordinances 4 et 6 on trouve huit configurations spatiales possibles (tableau II) :

TABLEAU II.

Coordi- nance.	Arrangement spatial.	Électrons participant à la liaison σ .	Configuration pour les composés du nickel II.
4.	Tétraèdre.....	$\left\{ \begin{array}{l} sp^3 \\ d^2s \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [4s4p^3] \\ [4d^35s] \end{array} \right.$
	Tétraèdre irrégulier.....	$\left\{ \begin{array}{l} d^2sp \\ dp^3 \\ d^3p \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [3d^24s4p][4s4p4d^2] \\ [3d4p^3][4p^34d] \\ [4p4d^3][3d^24p4d] \end{array} \right.$
	Tétragonal plan (carré plan)...	$\left\{ \begin{array}{l} dsp^2 \\ d^2p^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [3d4s4p^2][4s4p^24d] \\ [3d^24p^2][4p^24d^2] \end{array} \right.$
	Pyramide tétragonale.....	d^4	$[4d^4]$
	Configuration type $TeCl_4$	$\left\{ \begin{array}{l} p^3d \\ d^2sp \\ dp^3 \\ d^4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [3d4p^3][4p^34d] \\ [3d^24s4p][4s4p4d^2] \\ [3d4p^3][4p^34d] \\ [4d^4] \end{array} \right.$
	Octaèdre.....	d^2sp^3	$[4s4p^34d^2][3d^24s4p^2]$
6.	Prisme trigonal.....	$\left\{ \begin{array}{l} d^4sp \\ d^5p \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [4s4p4d^3] \\ [4p4d^5] \end{array} \right.$
	Antiprisme trigonal.....	d^3p^3	$[4p^34d^3]$

Chacune de ces configurations se divisant suivant les différents types d'électrons participant à la liaison σ , on a alors 12 possibilités pour la coordinance 4, et 4 possibilités pour la coordinance 6. Si maintenant on tient compte du fait qu'on peut parfois choisir entre différents niveaux pour des structures électroniques ayant les mêmes types d'électrons mis en jeu, par exemple pour la structure carré plan dsp^2 on peut avoir les deux structures différentes $3d4s4p^2$ et $4s4p^24d$, on arrive à une liste de configurations électroniques comprenant 25 possibilités pour le moins. Nous avons écrit dans un tableau toutes ces possibilités, dans le cas où l'on part de l'atome de nickel deux fois ionisé, de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$.

Parmi ces 25 possibilités nous n'en retiendrons que 6, à savoir : tétra-

TABLEAU III.

Ni ⁺⁺ Ion libre	3d x x x x x x x x	4s 	4p
Ni ^{III} Tétrédrique 4s 4p ³	3d x x x x x x x x	4s x x	4p x x x x x x x x
Ni ^{III} Carré plan 3d 4s 4p ²	3d x x x x x x x x	4s x x	4p x x x x x x x x
Ni ^{III} Carré plan 4s 4p ² 4d	3d x x x x x x x x	4s x x	4p x x x x x x x x
Ni ^{III} Octaédrique 4s 4p ³ 4d ²	3d x x x x x x x x	4s x x	4p x x x x x x x x
Ni ^{III} Octaédrique 3d ² 4s 4p ³	3d x x x x x x x x	4s x x	4p x x x x x x x x

Les flèches horizontales indiquent les électrons mis en jeu dans les liaisons.

édrique [$4s\ 4p^3$], carré plan [$3d\ 4s\ 4p^2$] et [$4s\ 4p^2\ 4d$], octaédrique [$4s\ 4p^3\ 4d^2$] et [$3d^2\ 4s\ 4p^3$] et ionique, et en ceci nous ne ferons que suivre les autres auteurs qui ont travaillé dans ce domaine et qui ont restreint le problème au choix entre ces six configurations. Nous allons maintenant faire un examen succinct des configurations électroniques possibles (tableau III).

Structure à coordinance 4. — 1^{er} type : Tétraédrique $4s\ 4p^3$. — Dans le schéma électronique du nickel de valence II, représenté à la première ligne du tableau III, on introduit quatre paires d'électrons qui, partagés, entre l'atome de nickel et les groupements assurent la liaison. Le schéma représente donc la distribution électronique de la molécule. La flèche à double pointe indique les électrons servant à la liaison. Ce schéma présente deux électrons célibataires et la couche $4p$ est complète. Les quatre groupements sont situés au sommet d'un tétraèdre dont l'atome de nickel occupe le centre.

2^e type : Carré plan (tétragonal) $3d\ 4s\ 4p^2$. — De même dans le schéma de Ni^{++} on ajoute quatre paires d'électrons mais cette fois sur des couches différentes. Ce schéma (3^e ligne du tableau III) ne présente pas d'électrons célibataires et la couche $4p$ est incomplète. Les quatre groupements forment un carré dont le centre est occupé par l'atome de nickel.

3^e type : Carré plan (tétragonal) $4s\ 4p^2\ 4d$. — Comme précédemment on ajoute huit électrons au schéma de base, suivant une autre distribution. Ce schéma (4^e ligne du tableau III) présente deux électrons célibataires, la couche $4p$ est incomplète.

Structure à coordinance 6. — 4^e type : Octaédrique $4s\ 4p^3\ 4d^2$. — On ajoute au schéma de Ni^{++} , six paires d'électrons, les six groupements se placent au sommet d'un octaèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome de nickel. Ce schéma (5^e ligne du tableau III) comporte deux électrons célibataires, la couche $4p$ est complète.

5^e type : Octaédrique $3d^2\ 4s\ 4p^3$. — Comme précédemment on ajoute six paires d'électrons suivant une répartition différente. Le schéma ne comporte pas d'électrons célibataires, la couche $4p$ est complète (6^e ligne du tableau III).

β. ATTRIBUTION AU COMPOSÉ NICKEL BIS-ACÉTYLACÉTONE HYDRATÉ D'UNE CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE (données bibliographiques). — Nous allons passer maintenant en revue les différentes méthodes expérimentales dont les résultats auraient dû permettre d'établir le schéma de remplissage électronique des niveaux du nickel bis-acétylacétone hydraté. Mais dans cette analyse nous allons nous heurter à quatre types

de difficultés :

— le résultat n'est valable que pour la forme cristalline sous laquelle était le composé lors de l'expérience;

— l'obtention de résultats n'est pas toujours possible par la méthode envisagée;

— les résultats provenant de deux méthodes peuvent sembler en contradiction;

— enfin nous posons *a priori* que le composé, dans une phase déterminée, possède un schéma électronique unique. Ce dernier point peut sembler *a priori* admissible, mais K. Böke [5] a mis en évidence pour la série des complexes du nickel diamine la coexistence possible de deux structures électroniques dans le même composé, à savoir la structure tétraédrique et la structure carré plan ($3d\ 4s\ 4p^2$).

a. Existence de plusieurs phases. — Les travaux dans ce domaine sont à peu près concordants. Shibata [53] reconnaît par examen de diagrammes Debye-Scherrer, l'existence à température ordinaire d'une forme bleue correspondant au produit recristallisé de l'éthanol et qui serait la forme hydratée, et d'une forme anhydre instable qui tendrait à se transformer en produit hydraté. Par contre, à 80° cette seconde forme serait stable, jusqu'à 130° où commencerait le domaine de stabilité d'une seconde forme anhydre vert jaune persistant jusqu'à 170°. Au-dessus de cette température le produit existerait à l'état de vapeur jusqu'à la température où il se carbonise. J. von Hoene, R. G. Charles et W. M. Hickam [25] de leur côté ont étudié le nickel bis-acétylacétone en poudre cristalline vert clair par chauffage sous vide pendant 4 h. L'aspect de l'échantillon serait le suivant : après chauffage de 150 à 200°, aspect inchangé; à 250°, couleur ambrée; de 350 à 400°, carbonisé.

Il y aurait donc quatre phases :

— une phase hydratée, stable à température ordinaire;

— une phase anhydre 1, instable à température ordinaire mais stable de 80 à 170°;

— une phase anhydre 2, stable de 170 à 250°;

— une phase gazeuse, à température plus élevée.

Nous essayerons de préciser, au cours de nos investigations bibliographiques, la phase que les différents auteurs ont étudiée, et cela nous permettra dans quelques cas d'expliquer des résultats qui semblent en contradiction alors qu'ils ne font que se rapporter à des phases différentes. Signalons que l'échantillon que nous avons étudié correspond au nickel bis-acétylacétone hydraté. C'est la phase stable à la température ordinaire, d'où notre choix. Nous avons néanmoins vérifié la présence

d'eau dans notre composé par étude de son spectre infrarouge qui présente bien les bandes caractéristiques de l'eau.

b. Diagrammes Debye-Scherrer. — Shibata [53] a entrepris l'étude comparative des composés du nickel bis-acétylacétone, du cuivre bis-acétylacétone et du zinc bis-acétylacétone. Les résultats obtenus sont schématisés dans le tableau IV. On a désigné pour chaque phase le système de raies par une lettre afin de pouvoir repérer les systèmes de raies identiques ou différents.

TABLEAU IV.

Produit.	Phase		
	hydratée.	anhydre 1.	anhydre 2.
Cu (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Système A	Système A	Système A
Ni (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	» B	» C	» D
Zn (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	» B	» C	» E

Le système A du Cu (C₅H₇O₂)₂ serait l'expression d'une configuration plane d'après H. Kogara, Y. Saito et H. Kuroya [31]. Par contre, pour le Zn (C₅H₇O₂)₂ le caractère tétraédrique est établi [37], [33], [32]. Les systèmes B, C et E seraient le reflet d'une structure toujours tétraédrique à différentes températures. Les systèmes B, C et D du nickel bis-acétylacétone permettraient donc d'écarter la structure carré plan. Shibata pense que tout au moins pour la phase hydratée et anhydre 1, les systèmes de raies B et C identiques à ceux du composé du zinc seraient un argument en faveur d'une structure tétraédrique. Mais il ne faut pas oublier qu'on ne sait rien de ce que seraient les systèmes de raies pour un composé complexe de structure octaédrique. La conclusion la plus raisonnable pour cette étude est donc le rejet de la structure carré plan pour le composé nickel bis-acétylacétone.

Nous avons comparé les raies Debye-Scherrer de notre échantillon avec les systèmes de raies donnés par Shibata [53] pour le nickel bis-acétylacétone hydraté et anhydre 1. On a groupé au tableau V les positions et les intensités des raies de notre échantillon et celles données par Shibata pour les deux phases. La bonne concordance du système de raies de notre échantillon avec le système de raies du produit hydraté de Shibata confirme l'état hydraté de notre échantillon.

c. Diffraction électronique. — Shibata [54] a étudié le produit en phase gazeuse, et il a conclu que la structure carré plan serait plus probable.

d. Méthode de diffraction X sur un monocristal. — C. J. Bullen [8] a entrepris l'étude du composé (anhydre ?) par la méthode de Weissenberg. Il n'a pu mener jusqu'au bout cette étude. La fonction de Patterson et la fonction de Fourier relatives à ce composé pour une projection suivant l'un des trois plans, révèle l'existence d'une molécule à trois noyaux

$\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_6$. Bullen signale que la possibilité d'une coordination octaédrique doit être prise en considération.

TABLEAU V.

Échantillon étudié.		Produit hydraté (Shibata). -		Produit anhydre (Shibata).	
Position des raies (Å)	Intensité des raies.	Position des raies (Å).	Intensité des raies.	Position des raies (Å).	Intensité des raies.
10,8	F	10,7	F	8,6	F
		8,0	f	7,4	f
				6,8	f
5,6	m	5,4	m		
4,9	m	4,9	m	4,8	f
4,2	m	4,2	f	4,1	f
		3,8	m	3,7	m
3,6	m	3,6	m		
3,4	m			3,4	f
3,1	f	3,1	f	3,1	f
2,9	f	2,8	f	2,8	f
2,7	f	2,7	f		
				2,6	f

Echelle des intensités : F, forte; m, moyenne; f, faible.

e. Spectres optiques. — G. Maki [34] étudie les spectres optiques du composé $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_2$ anhydre et hydraté. Elle ne trouve pas de modification sensible entre les spectres du composé anhydre et du composé hydraté. L'importance de l'axe de perturbation dû aux molécules d'eau serait faible. Ces spectres s'expliqueraient aussi bien par la structure carré plan que par la structure octaédrique, mais l'hypothèse de la structure tétraédrique serait à rejeter. Basu et Chattergi [1] dans l'étude comparative des composés acétylacétonates de nickel et de cuivre, ont trouvé des spectres d'absorption différents.

f. Moments magnétiques. — D'après R. S. Nyholm [40] la valeur du moment magnétique 3,3-3,4 magnétons de Bohr (μ_B), supérieure à la valeur 3,1 trouvée pour les complexes octaédriques serait en faveur de la structure tétraédrique pour laquelle la contribution orbitale est plus grande que pour la structure octaédrique, mais ce raisonnement néglige l'hypothèse d'une structure carré plan type $4s\ 4p^2\ 4d$.

La mesure de Nyholm doit se rapporter au produit anhydre. Nous avons essayé de faire des mesures magnétiques sur notre échantillon mais des traces de nickel fortement paramagnétique nous ont empêché d'obtenir des résultats nets.

Le résultat le plus certain résultant de l'existence d'un moment magnétique est l'élimination de la possibilité des structures ne possédant pas d'électrons célibataires, à savoir : carré plan $3d\ 4s\ 4p^2$ et octaédrique $3d^2\ 4s\ 4p^2$.

g. Résumé et synthèse des données acquises. On a dressé un tableau (VI) des diverses possibilités de structures électroniques pour les quatre phases du composé nickel bis-acétylacétone, dans lequel on a porté les résultats des différentes méthodes. On constate que l'ensemble de ces données ne permet pas de conclure d'une façon définitive.

TABLEAU VI.

Phase.	Structures possibles.				
	Tétraèdre. $4s\ 4p^3$.	Carré plan. $3d\ 4s\ 4p^2$.	Carré plan. $4s\ 4p^3\ 4d$.	Octaèdre. $4s\ 4p^3\ 4d^2$.	Octaèdre $3d^2\ 4s\ 4p^2$.
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots\dots$	{ S. O. : —	D. S. : —	D. S. : —	S. X. : —	
		S. X. : —	S. X. : —		
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ anhydre 1....	{ S. O. : —	D. S. : —	D. S. : —	M. : +	M. M. : —
		M. M. : —			M. : +
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ anhydre 2....		D. S. : —	D. S. : —		
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ vapeur.....		D. E. : +	D. E. : +		

D. S., Debye-Scherrer; M, Monocristal; S. O., Spectre optique; D. E., diffraction électronique; M. M., Moments magnétiques; S. X., Spectroscopie X.

+, Argument pour; —, argument contre.

γ. ATTRIBUTION AU COMPOSÉ NICKEL BIS-ACÉTYLACÉTONE HYDRATÉ D'UNE CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE : SPECTROSCOPIE X. — *a. Données expérimentales.* — La spectroscopie X nous permet d'apporter deux éléments nouveaux au tableau VI :

La présence ou l'absence d'une forte préabsorption $4p$ permet de confirmer ou d'éliminer l'hypothèse de la structure carré plan (tétraгонаle).

L'analogie ou la dissemblance de la courbe d'absorption K du nickel bis-acétylacétone hydraté avec les courbes des composés complexes octaédriques permet de rejeter ou de prendre en considération l'hypothèse de la structure octaédrique.

Les résultats de nos expériences ont été portés dans le tableau affecté du sigle S. X (Spectroscopie X).

L'hypothèse de la structure octaédrique du nickel bis-acétylacétone hydraté nous a été suggérée par le Professeur R. S. Nyholm qui a préparé et nous a donné les échantillons nécessaires à notre étude.

Les échantillons, pour ce problème, étaient au nombre de 4, à savoir :

Perchlorate de nickel hexamine $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, gris bleu;
 Perchlorate de nickel tris-éthylènediamine $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$, violet;
 Nickel bis-acétylacétone hydraté $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vert clair;
 Perchlorate de nickel tris-dipyridyl $[\text{Ni}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$, rose.

La forme de la courbe d'absorption K des quatre composés est analogue [21], à savoir une chute principale de l'intensité transmise en trois

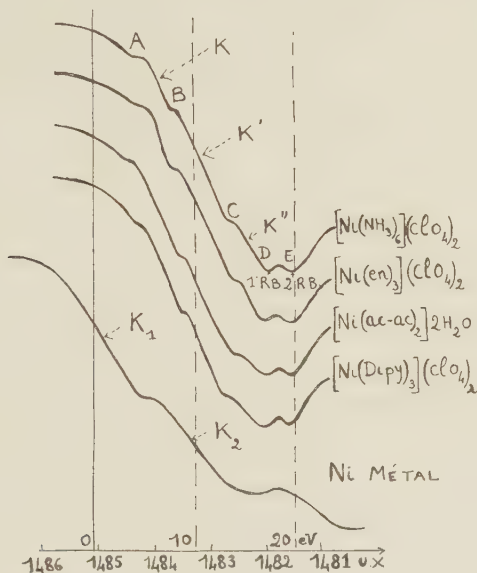


Fig. 1. — Forme des discontinuités d'absorption K de quatre composés complexes du nickel.

temps (marqués K, K' et K'') suivie d'une faible raie blanchedouble (maxima d'absorption marqués 1^{ère} R. B. et 2^{ème} R. B.) et de deux structures plus lointaines (marquées α et β).

Le tracé des courbes est donné dans la figure 1 avec celui relatif au nickel métal.

La localisation des détails de ces courbes, repérés grâce à des raies de références (Zn : $K\alpha_1 K\alpha_2$, Ta : $L\alpha_1 L\alpha_2$) [17] figure dans le tableau VII. Toutes les valeurs y sont données en unités X (u. X). L'absence d'une forte préabsorption 4p semble bien écarter l'hypothèse d'une structure tétragonale (carré plan). L'analogie de forme et de position de la discontinuité K de ces quatre composés dont le premier a la structure octaédrique suggère qu'il peut en être de même pour les derniers.

La structure octaédrique du composé $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ est prouvée de la façon suivante :

- l'analyse radiocristallographique [58] révèle une structure cubique, les groupes attachés à l'atome de nickel ayant un arrangement octaédrique;

— le moment magnétique [28] est de l'ordre de $3,1-3,2 \mu_B$. La valeur du moment magnétique pour le spin seul serait de $2,83 \mu_B$. La théorie ([41], [57]) prévoit que si six groupes étaient arrangés octaédriquement autour d'un ion Ni^{++} , donnant un champ essentiellement cubique avec une petite composante rhombique, alors la contribution orbitale serait plus petite que pour un arrangement tétraédrique. La faible valeur de la contribution orbitale dans ce complexe ($3,1 - 2,83 \mu_B = 0,27 \mu_B$) doit être prise en considération comme un argument en faveur de l'arrangement octaédrique.

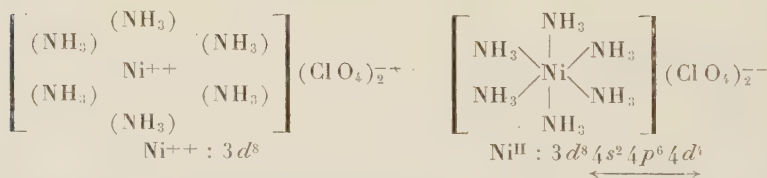
TABLEAU VII.

Produits.	K.	K'.	K''.	1 ^{re} R. B.	2 ^e R. B.	α .	β .
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2 \dots$	1 483,9 ₃	1 483,1 ₃	1 482,4 ₄	1 482,0 ₇	1 481,5 ₇	1 477,0	1 46 ₇
$[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2 \dots$	1 483,7 ₃	1 483,2 ₆	1 482,7 ₆	1 482,2 ₄	1 481,7 ₁	1 477,4	1 46 ₇
$[\text{Ni}(\text{ac-ac})_2] 2 \text{H}_2\text{O} \dots$	1 484,0 ₇	1 483,5 ₃	1 482,9 ₄	1 482,2 ₄	1 481,7 ₄	1 477,1	1 46 ₇
$[\text{Ni}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_2 \dots$	1 483,9 ₁	1 483,3 ₆	1 482,8 ₄	1 482,2 ₀	1 481,6 ₇	1 477,6	1 46 ₇

en, éthylènediamine; ac-ac, acétylacétone; dipy, dipyrldyl.

La valeur du moment magnétique ne permet pas de trancher entre les deux formules ioniques $3d^8$ ou covalente $3d^8 4s^2 4p^6 4d^2$ puisque, dans les deux cas, il y a deux électrons célibataires (tableau VIII). Le spectre d'absorption K permet de trancher ce dilemme en faveur de la seconde solution puisque la courbe d'absorption ne présente pas de forte pré-absorption $4p$.

TABLEAU VIII.



b. Réflexions sur la valeur de nos résultats. — Discutons maintenant la valeur de notre assertion relative à la probabilité d'une structure octaédrique.

Le spectre d'absorption K donne des résultats relatifs aux niveaux p , mais comment peut-on par l'analogie de forme entre les courbes d'absorption obtenir des données confirmant la structure octaédrique ? Exami-

nous le tableau III et regardons par quoi diffèrent les schémas électroniques de la structure tétraédrique (2^e ligne) de la structure octaédrique $4s\ 4p^3\ 4d^2$ (5^e ligne). L'analogie est totale, exception faite des niveaux $4d$, complètement inoccupés dans le premier cas et partiellement occupés dans le second.

Comme il n'est pas possible d'obtenir les spectres L de ces composés (l'épaisseur des écrans devant être extrêmement mince) qui nous donneraient des informations précises sur les niveaux d , il faut se résoudre à chercher des informations sur les niveaux d dans les spectres K.

Pour cela nous rappellerons les données (chap. II) relatives à l'essai d'évaluer grossièrement l'intensité comparée des transitions $1s \rightarrow 4p$ et $1s \rightarrow 4d$. On avait obtenu le rapport $\frac{1}{45}$. Si maintenant on prend un rapport d'intensité entre $1s \rightarrow 4p$ et $1s \rightarrow 5p$ de l'ordre de 2 d'après Bethe [3] qui donne pour l'hydrogène $1s \rightarrow 4p = 0,0290$, $1s \rightarrow 5p = 0,0139$, on doit s'attendre à un rapport entre $1s \rightarrow 5p$ et $1s \rightarrow 4d$ de l'ordre de $\frac{1}{45} \times 2 = \frac{1}{22.5}$ environ. Cet ordre de grandeur prouve qu'il n'est pas impossible *a priori* de voir apparaître sur les courbes d'absorption K des détails se rapportant aux transitions quadripolaires.

6. ESSAI D'INTERPRÉTATION DE LA COURBE D'ABSORPTION K D'UN COMPOSÉ OCTAÉDRIQUE. — Ceci étant posé, essayons maintenant de décomposer la courbe d'absorption K du composé octaédrique $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2]$, en nous reportant au travail de Parratt relatif à l'argon. Pour cela nous allons nous servir des données optiques et nous essayerons de faire correspondre les écarts entre les niveaux énergétiques calculés par les données optiques, aux différentes distances comprises entre les divers accidents de notre courbe d'absorption K.

La première question est donc maintenant de savoir quelle est la charge du noyau complexe, puisque les niveaux énergétiques calculés par les données optiques dépendent de cette charge. Lorsque cette première question sera résolue il sera possible d'essayer d'établir les correspondances entre les niveaux énergétiques et les données de la spectroscopie X.

a. Charge du noyau d'un complexe. — L'application brutale du partage des électrons assurant la liaison entre le nickel et les groupements, par moitié sur le noyau et moitié sur les groupements nous conduit pour les noyaux aux charges suivantes :

$$\text{Structure tétraédrique : } \text{Ni}^{++} + \frac{8e}{2} = \text{Ni}^+;$$

$$\text{» octaédrique : } \text{Ni}^{++} + \frac{12e}{2} = \text{Ni}^+.$$

Une telle conception semble bien loin de la réalité, un tel arrangement étant fort improbable.

L. Pauling [45] a émis l'hypothèse suivante connue sous le nom de « postulat d'électroneutralité » :

« A l'exception de l'hydrogène et des atomes les plus électropositifs et électronégatifs, chaque atome d'une molécule, d'un cristal ou d'un ion, tend à former des liaisons en tel nombre et avec un tel pourcentage ionique que la charge résiduelle de cet atome soit voisine de zéro. De plus, la distribution des charges électriques dans un agrégat tend à être telle qu'elle corresponde à une stabilité électrostatique; en particulier, dans un anion ou un cation complexe la charge résiduelle négative ou positive tend à se répartir sur la surface extérieure de l'ion. »

Dans cet ordre d'idée, S. Kida, J. Fugita, K. Nakamoto et R. Tsuchida [29 a] ont entrepris des calculs par une méthode semi-empirique qui leur permet d'obtenir des valeurs pour la charge des noyaux complexes de l'ordre de $+\frac{1}{2}$.

Dans ce domaine, les conceptions de E. Kauer [29] sont identiques. Après avoir défini la notion de polarité il trouve celle-ci égale ou légèrement supérieure à $+1$ pour des cyanures de fer, et après examen d'autres composés complexes, il en déduit une règle générale pour les complexes. Cette règle peut s'énoncer ainsi : les atomes métalliques, noyau d'un composé complexe, prennent un état de charge positive voisin de l'unité.

Enfin si l'on se réfère à la « loi de Kunzl », la discontinuité du nickel métal (valence 0) étant 1485,02 u. X [17] et celle du nickel bivalent (dans NiCl_2 , Y. Cauchois [38]) étant 1483,13, on a un déplacement de 1,89 u. X pour deux degrés de valence. Si l'on prend la valeur pour l'absorption K de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ à 1483,93 (tableau VII) et qu'on suppose une relation linéaire entre la valence (ou polarité) et le déplacement de la discontinuité, on obtient pour le composé complexe la polarité $+1,2$.

b. Niveaux optiques du nickel Ni^0 , Ni^+ et Ni^{++} . — Considérant que l'état de charge de l'atome de nickel est de l'ordre de grandeur de $+1,2$, nous allons essayer de déterminer les valeurs des niveaux optiques du nickel pour une telle polarité. Ensuite nous tenterons de faire correspondre ces valeurs avec les accidents de la courbe d'absorption K du complexe.

Pour estimer les valeurs des niveaux on se reporte aux valeurs connues des termes spectraux du cuivre auxquels sont identifiés les niveaux extérieurs du nickel ionisé en couche K.

Le tableau IX donne l'ensemble de ces valeurs tirées de l'ouvrage

de C. E. Moore [39], ainsi que de quelques données de E. Kauer [29], toutes en électrons-volts.

Pour avoir les valeurs correspondant à la polarité 1,2 on a supposé que les données relatives aux niveaux croissaient, en première approximation, linéairement avec la polarité et l'on a pu ainsi tracer l'abaque de la figure 2. Sur celle-ci on a porté la largeur des niveaux 4*p* et 4*s* d'après les valeurs tirées des données optiques.

TABLEAU IX.

	Niveaux.											Limite.
	Base.	4 <i>s</i> .	4 <i>p</i> .	5 <i>s</i> .	4 <i>d</i> .	5 <i>p</i> .	6 <i>s</i> .	6 <i>p</i> .	5 <i>d</i> .	6 <i>p</i> .	7 <i>s</i> .	
Cu I.... Ni ⁰)	4 <i>s</i>	0	3,7	5,3	6,4	6,1	6,6	6,8	6,9	—	—	7,7
Cu II.... Ni ⁺)	3 <i>d</i> ₉	2,9	8,7	13,5	14,3	15,0	16,6	17,4	17,0	17,4	18,0	20,3
Cu III.... Ni ⁺⁺)	3 <i>d</i> ₈	9,3	$\left. \begin{matrix} 16,5 \\ 17,5 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} (*) \\ (*) \end{matrix}$		24,0	24,2	28,7 (*)	—	—	—	—	36,8

(*) Valeurs d'après Kauer. Toutes les valeurs en électrons-volts (eV).

c. Essai d'interprétation de la courbe. — Considérons maintenant la courbe (fig. 1) d'absorption K du complexe [Ni (NH₃)₆] (ClO₄)₂ et décomposons-la. En prenant pour base la deuxième raie blanche (2^e R. B. marquée E), on a la suite suivante :

2^e R. B. : E = 0;

1^{re} R. B. : D à 2,25 eV; C à 6,3 eV; B à 11,8 eV; A à 15,8 eV.

Si maintenant nous portons sur l'abaque (fig. 2) pour la polarité 1,2 la suite de ces accidents en plaçant le point E = 0 sur la courbe correspondant au niveau 6*p* on peut rechercher les correspondances entre niveaux optiques et accidents de la courbe d'absorption K.

On interprétera ainsi :

D : 5*p* (accord excellent);

C : 4*d* hybridé 4*p*;

B : 4*p* (accord assez mauvais);

A : 3*d* hybridé 4*p* ou 4*s*.

L'interprétation E-D, 6*p*-5*p* est due à Kauer [29], qui remarque aussi sur la courbe du complexe qu'il a étudié [Ni (NH₃)₆] Cl₂, un léger aplatissement (B) dû d'après lui à un résidu d'orbitales 4*p*.

d. Conclusions. — Notre étude confirme et précise les données de Kauer [29] relatives à [Ni (NH₃)₆] Cl₂ et [Ni (en)₃] Cl₂, ainsi que celles

de F. Cotton et H. Hanson [22] relatives à $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ qui ont trouvé pour ces composés, légèrement différents de ceux que nous avons étudiés, le double maximum d'absorption (marqué par nous 1^{re} R. B. et 2^e R. B.) et le premier accident dans la chute de l'intensité transmise.

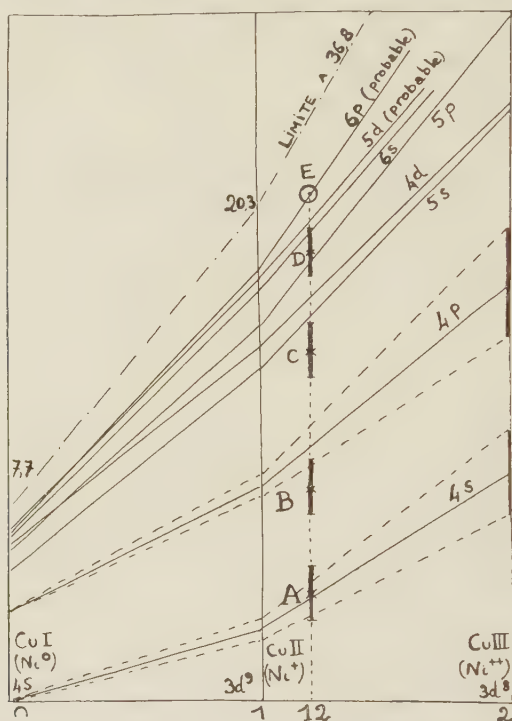


Fig. 2. — Niveaux optiques du nickel pour les polarités de 0 à + 2.

La méthode photographique que nous avons utilisée, bien que délicate, serait donc supérieure à la méthode utilisant des compteurs en ce qui concerne la mise en évidence des faibles détails, tel la variation de la pente dans la chute de l'intensité transmise.

Du point de vue théorique, la possibilité de trancher entre structures tétraédrique et octaédrique par la méthode spectrographique semble faible. Il faudrait en effet pour cela :

- posséder un composé du nickel de structure tétraédrique indiscutable, prendre son spectre pour avoir une base;
- interpréter ce dernier spectre, de la même manière que nous avons tenté d'interpréter le spectre d'un complexe octaédrique, afin de rechercher dans la courbe d'absorption K le détail se rapportant à la transition $1s \rightarrow 4d$.

— Lorsque le détail serait identifié avec certitude, établir des courbes donnant la variation du coefficient d'absorption sur lesquels persisteraient ces détails faibles. Actuellement, avec le microphotomètre que nous utilisons, une telle transformation nécessite une diminution de la sensibilité et dans le cas présent les détails faibles disparaissent.

— Comparer l'intensité du détail $4d$ sur la courbe du composé octaédrique et celle du composé tétraédrique. Dans la mesure où les probabilités de transition seraient les mêmes dans les deux complexes pour les transitions $1s \rightarrow 4d$ la différence d'intensité devrait provenir de la différence de remplissage de niveaux électroniques, soit 10 places vides pour le schéma tétraédrique et 6 seulement pour la structure octaédrique.

On est loin de pouvoir remplir ces conditions, et actuellement la spectroscopie X ne permet pas de trancher entre structure octaédrique et structure tétraédrique. L'analogie de spectres d'absorption entre le nickel bis-acétylacétone hydraté et les composés octaédriques est une preuve bien faible en faveur de la structure octaédrique du composé nickel bis-acétylacétone, puisqu'on peut théoriquement prévoir que si ce composé était de structure tétraédrique son spectre d'absorption K serait peu modifié.

III.A.2. Problèmes se rapportant à l'étude du remplissage des bandes $4p$.

Les deux problèmes qui nous étaient posés étaient les suivants :

— la présence d'un excès de cyanure de potassium dans le composé $K_2[Ni(CN)_4]$ modifie-t-il l'aspect de la courbe d'absorption de ce composé ?

— les perchlorate et chlorure de nickel bis-*o*-phénylène bis-diméthylarsine ont-ils des courbes d'absorption différentes et présentent-elles un prémaximum d'absorption ?

Ces deux questions devaient permettre d'apporter des précisions sur le remplissage des bandes $4p$.

α . CYANURE DE NICKEL ET DE POTASSIUM $K_2[Ni(CN)_4]$. — *a. Courbe d'absorption K.* — La structure du composé $K_2[Ni(CN)_4]$ est bien connue grâce aux travaux de G. Mitchell et W. Beemann [38], E. Kauer [29] et Boke [5]. La courbe d'absorption (*fig. 3*) comporte une préabsorption attribuée à la couche $4p$ incomplète, puis un léger accident remarqué par Kauer et non interprété, enfin l'absorption principale attribuée aux transitions vers les niveaux $5p$ par Kauer.

Les données cristallographiques indiquent une symétrie quadratique plane; c'est l'un des rares complexes de pénétration pour lequel la présence de l'orbitale $4p$ inoccupée est établie de façon certaine (Pauling [44]). Kauer ne se prononce pas sur la charge du noyau complexe, il remarque simplement que si l'on considère le noyau comme zéro valent, les structures doivent se limiter à 8 eV environ. Le fait qu'une structure apparaisse vers 12 eV et que la raie principale se situe vers 20 eV semble contredire la zéro valence du complexe.

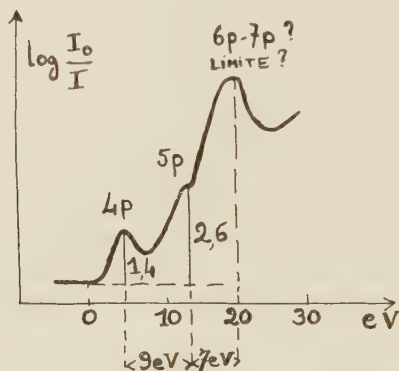


Fig. 3. — Courbe d'absorption K du nickel dans le complexe $K_2[Ni(CN)_4]$.

K. Boke[5] se référant au travail de E. Kauer[29] et au fait que ce complexe est diamagnétique conclut à la structure carré plan $3d\ 4s\ 4p^2$. Il prend la charge -2 pour le noyau en divisant en 2 les électrons assurant la liaison entre le noyau et les groupements et aboutit à des conclusions aberrantes (en particulier au fait que la distance $4p-5p$ serait de 16 eV dans le Ni^{--} alors que cette distance qui est bien de 15 à 16 eV pour Ni^{++} passe à 6,3 eV pour Ni^- et à 2,4 eV pour Ni^0 . S. Kida, J. Fugita, K. Nakamoto et R. Tsuchida [29 a] obtiennent pour ce composé une charge positive faible par leur méthode semi-empirique.

b. Tentative d'interprétation. — Notre interprétation est la suivante :

Maximum principal, 20 eV : $6p-7p$ ($5p$ pour Kauer-Boke, amenant à une impasse);

Accident vers 12-15 eV : $5p$ (? pour Kauer);

Préabsorption, 3 eV : $4p$ (admise par les autres auteurs).

En prenant cette interprétation, on trouve une différence $4p-5p$ de 9 à 12 eV et si l'on se reporte à l'abaque (fig. 2) on trouve alors des pola-

rités correspondant à 1,2-1,5 environ, ce qui est beaucoup plus compatible avec les notions exposées précédemment.

Regardons maintenant ce qu'il advient alors du rapport des hauteurs entre la préabsorption $4p$ et l'accident attribué par nous à $5p$.

Boke [5] qui analyse les courbes obtenues par Kauer (courbes donnant la variation de $\log \frac{I_n}{I_1}$) prend le rapport des hauteurs égal au rapport du nombre des lacunes dans les niveaux correspondants.

Nous allons reprendre l'étude des courbes de Kauer en introduisant les probabilités de transition que nous prendrons en première approximation égales à celles calculées pour l'atome d'hydrogène par Bethe [3]. Ce rapport est sensiblement égal à 2 ($1s \rightarrow 4p = 0,0290$ et $1s \rightarrow 5p = 0,0139$).

Les rapports des hauteurs des pics $4p$ à l'accident à 12 eV sont les suivants, mesurés sur les courbes de Kauer [29] :

$$\frac{1,8}{3,3} \text{ pour } \text{Li}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4];$$

$$\frac{1,4}{2,6} \text{ pour } \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4].$$

Si l'on prend le rapport des probabilités de transition égal à 2 entre $1s \rightarrow 4p$ et $1s \rightarrow 5p$ et si l'on considère que le nombre d'électrons manquant pour remplir $5p$ est 6 (bande vide) et si l'on appelle x le nombre d'électrons manquants pour que $4p$ soit complètement rempli, on aura

$$\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] : \frac{1,8}{3,3} = \frac{2 \times x}{6}, \quad x = 1,6;$$

$$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] : \frac{1,4}{2,6} = \frac{2 \times x}{6}, \quad x = 1,6.$$

Tenant compte du fait des approximations introduites dans le calcul, ce résultat est assez intéressant puisque la valeur théorique de x devrait être 2; en effet il manque d'après le schéma (tableau III, ligne 3) deux électrons dans le niveau $4p$.

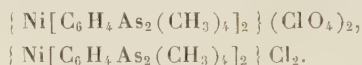
Notre conclusion est la suivante : certitude d'une lacune dans la bande $4p$. Notre hypothèse d'interprétation de la courbe d'absorption K de ce composé semble assez logique car compatible avec les idées actuelles sur la charge du noyau, d'une part, et redonnant, d'autre part, une valeur voisine de 2 pour le nombre d'électrons manquant à la couche $4p$.

c. Réponse au problème posé. — Nous avons ensuite entrepris une étude

comparative entre la courbe du composé $K_2 [Ni (CN)_4]$ et celle du même composé comportant un excès de cyanure de potassium. Ces deux courbes se sont révélées analogues, et s'il y a une modification dans le remplissage des bandes $4p$ (selon les hypothèses de R. S. Nyholm) cette modification doit être très faible et inférieure aux possibilités expérimentales actuelles de mise en évidence.

β. PERCHLORATE ET CHLORURE DE NICKEL BIS-*o*-PHÉNYLÈNE BIS-DIMÉTHYLARSINE. — Nous reprendrons à notre compte l'affirmation de G. Mitchell et W. Beeman [38] qui déclarent : il est notablement plus difficile d'obtenir de bonnes données sur les molécules avec un gros résidu organique que dans celles pour lesquelles l'atome absorbant est présent à forte concentration, ce qui est évident *a priori*.

Les formules de ces composés sont les suivantes :



Ces composés sont bruns et diamagnétiques. L'isomérisie *cis-trans* est un apport à l'hypothèse d'une structure carré plan, une telle isomérisie ne pouvant exister pour une structure tétraédrique. Dans ces composés la résolution de la transition vers les niveaux $4p$ est beaucoup moins bonne, l'accident vers 12 eV est à peine visible sur de nombreux microphotogrammes. Le remplissage de la bande $4p$ ne semble pas se modifier lorsqu'on passe du perchlorate au chlorure, contrairement à l'idée émise par le Professeur R. S. Nyholm.

III.A.3. Couple perchlorate et chlorure de dichloro di-*o*-phénylène bis-diméthylarsine de nickel III.

Ces deux corps ont-ils une structure analogue, et les orbitales $4p$ sont-elles totalement occupées, tel était le problème qui nous était posé. Le résidu organique étant très important, les courbes ont été difficiles à obtenir.

Nous partons maintenant du schéma du nickel trois fois ionisé (tableau X) auquel nous ajoutons 12 électrons à partager entre le noyau et les groupements. La configuration $3d^2 4s 4p^3$ dans laquelle il y a un électron célibataire est susceptible d'interpréter la structure du composé. En effet le moment magnétique expérimental est de $1,9 \mu_B$ et la valeur théorique pour le moment magnétique de spin seul est de $1,73 \mu_B$ pour un électron célibataire.

Nos résultats expérimentaux sont les suivants :

— pas de préabsorption $4p$ nette;

TABLEAU X.

Ni^{+++} Ion libre	$3d$ $\begin{array}{ c c c c c c } \hline \times & \times & \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$				$4s$ $\begin{array}{ c c c c } \hline & & & \\ \hline \end{array}$				$4p$ $\begin{array}{ c c c c } \hline & & & \\ \hline \end{array}$			
	$3d$ $\begin{array}{ c c c c c c } \hline \times & \times & \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$				$4s$ $\begin{array}{ c c c c } \hline \times & \times & & \\ \hline \end{array}$				$4p$ $\begin{array}{ c c c c } \hline \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$			
Ni^{III} Octaédrique $3d^2 4s^1 4p^2$	$3d$ $\begin{array}{ c c c c c c } \hline \times & \times & \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$				$4s$ $\begin{array}{ c c c c } \hline \times & \times & & \\ \hline \end{array}$				$4p$ $\begin{array}{ c c c c } \hline \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$			
									$4d$ $\begin{array}{ c c c c } \hline & & & \\ \hline \end{array}$			
									$5s$ $\begin{array}{ c c c c } \hline & & & \\ \hline \end{array}$			

TABLEAU XI.

Co^{+++} Ion libre	$3d$ $\begin{array}{ c c c c c c } \hline \times & \times & \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$				$4s$ $\begin{array}{ c c c c } \hline & & & \\ \hline \end{array}$				$4p$ $\begin{array}{ c c c c } \hline & & & \\ \hline \end{array}$			
	$3d$ $\begin{array}{ c c c c c c } \hline \times & \times & \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$				$4s$ $\begin{array}{ c c c c } \hline \times & \times & & \\ \hline \end{array}$				$4p$ $\begin{array}{ c c c c } \hline \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$			
Co^{III} Octaédrique $3d^2 4s^1 4p^2$	$3d$ $\begin{array}{ c c c c c c } \hline \times & \times & \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$				$4s$ $\begin{array}{ c c c c } \hline \times & \times & & \\ \hline \end{array}$				$4p$ $\begin{array}{ c c c c } \hline \times & \times & \times & \times \\ \hline \end{array}$			
									$4d$ $\begin{array}{ c c c c } \hline & & & \\ \hline \end{array}$			

— courbe tombant en trois temps et analogue à celle des complexes octaédriques. Ce résultat est bien compatible avec les schémas électroniques comparés pour ces deux structures en ce qui concerne les niveaux qui apparaissent sur la courbe K ($4p$ rempli, $4s$ rempli, $4d$ inoccupé pour le complexe de Ni III et avec six trous pour le complexe octaédrique de Ni II).

La résolution de ces courbes est bien trop mauvaise pour qu'on se hasarde à d'autres conclusions.

SECTION B : COMPOSÉS DU COBALT.

Cette section sera divisée en deux parties : la première sera consacrée à l'étude des composés complexes aminés, la seconde sera consacrée à l'étude de quelques oxydes mixtes de cobalt.

III.B.1. Étude des complexes aminés du cobalt.

Les produits ont été préparés et nous ont été donnés par M^{lle} J. Brigando.

Le problème posé était le suivant : les quatre composés aminés du cobalt qui possèdent des spectres d'absorption optiques analogues et dont les propriétés sont voisines ont-ils des spectres d'absorption K différents ?

α. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nos expériences ont portées sur les composés : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{dien})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_3$, où en : éthylenediamine et dien : bis-diéthylènetriamine. Tous ces composés ont des courbes analogues à celles du $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ (fig. 4). Ce résultat est en bon accord avec les données relatives aux spectres d'absorption K des composés $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ étudié par Kauer[29] et $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ étudié par F. Cotton et H. Hanson[22], ainsi qu'avec les données résultant du travail de M^{lle} Brigando [6].

β. INTERPRÉTATION THÉORIQUE. — Les propriétés magnétiques (diamagnétisme) ainsi que l'absence d'une forte préabsorption $4p$, conduisent au schéma de remplissage électronique donné au tableau XI. Si l'on compare ce schéma avec celui du complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ et avec celui du complexe octaédrique de nickel III, on s'aperçoit que dans tous les cas les niveaux $4s$ et $4p$ sont totalement occupés, les niveaux $3d$ ayant deux lacunes dans Ni II octaédrique et étant complètement occupés pour les deux autres complexes, les niveaux $4d$ ayant six lacunes pour Ni II octaédrique et étant complètement inoccupés pour les deux autres

complexes. Ceci pourrait encore renforcer notre remarque, donnée dans la première section relative au complexe nickel bis-acétylacétone, du manque de sensibilité du spectre K à la variation du nombre de lacunes dans les niveaux *d*.

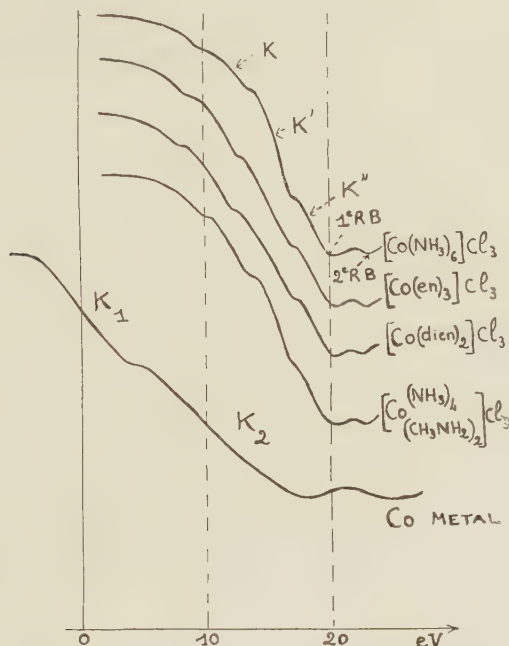


Fig. 4. — Courbes d'absorption K du cobalt dans quatre complexes aminés.

III.B.2. Étude de quelques oxydes mixtes du cobalt.

α. POSITION DU PROBLÈME. — Dans le but d'éclaircir le problème de la valence du cobalt supérieure à II dans le composé Co₃O₄, J. Robin [47] a été amené à préparer divers oxydes mixtes de cobalt. Il nous a semblé intéressant de reprendre, par une méthode différente de celle employée par cet auteur, l'étude de ces composés qu'il a bien voulu nous donner.

β. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — On a entrepris l'étude par spectroscopie X des oxydes mixtes suivants : (CoNi)O à 33 % de Co, (CoNi)O à 50 % de Co, (CoNi)O à 66 % de Co (980° C), Co₂NiO₄, (CoZn)O à 80 % de Co, Co₂ZnO₄, (CoMg)O à 33 % de Co.

La prise des spectres, enregistrés sur plaques Guillemot Superfulgur a été effectuée par M^{lle} I. Manesco. Seul le dépouillement de ces plaques nous a été confié. On s'est surtout attaché à déterminer la position du maximum d'absorption (raie blanche), le microphotomètre employé

(Challonge non modifié) ne permettant pas d'obtenir une bonne résolution des courbes dans tous leurs détails. Les résultats sont groupés dans le tableau XII, dans lequel, pour chaque composé, est marqué le maximum principal d'absorption. Dans ce tableau sont données les valeurs correspondant aux deux oxydes CoO et Co_2O_3 d'après Sanner [51]. La comparaison des valeurs obtenues pour les oxydes mixtes permet de déterminer pour chacun d'eux le degré de valence du cobalt contenu dans l'oxyde mixte.

TABLEAU XII.

Oxyde.	Position (max. abs.) (u. X).	Degré valence.	Type structure.
Co O	1601,4	II	Co O
Co_2O_3	1600,6	III	Co_2O_3
$(\text{CoNi})\text{O}$ (33 % de Co).....	1601,3	II	Co O
$(\text{CoNi})\text{O}$ (50 % de Co).....	1601,2	II	Co O
$(\text{CoNi})\text{O}$ [66 % de Co (980°)].....	1601,4	II	Co O
Co_2NiO_4	1600,5	III	Co_2O_3
$(\text{CoZn})\text{O}$ (80 % de Co).....	1601,0	II	Co O
Co_2ZnO_4	1600,1	III	Co_2O_3
$(\text{CoMg})\text{O}$ (33 % de Co).....	1601,4	II	Co O

Nous avons entrepris l'étude plus détaillée du spectre d'absorption K de l'oxyde mixte Co_2NiO_4 . Dans le tableau XIII sont consignées les

TABLEAU XIII.

	Produits.		
	Co de Co_2NiO_4 (Collet).	Co de Co_2O_3 (Sanner).	Co de Co_2O_3 (Manesco et Y. Cauchois).
K'.....	1604,95	1604,92	?
Min.....	1604,49	1604,76	?
K ₁	1602,71	1602,86	} 1601,9
K ₂	1601,21	1601,08	
R. B.	1600,5	1600,6	1600,4
α	1599,1	1599,3	1599,3
B.....	1597,8	1597,9	1597,7
β	1594,0	1594,4	1594,2
C.....	1587,1	1588,8	1588,6

valeurs relatives à cet oxyde, comparées à celles relatives à Co_2O_3 [Sanner, Y. Cauchois et I. Manesco (1)]. Le bon accord, en forme et en

(1) Résultats non publiés.

position nous amène à conclure que dans l'oxyde mixte Co_2NiO_4 le cobalt est dans un état de valence identique à l'atome de cobalt de Co_2O_3 . La forme de la courbe pour l'oxyde Co_2NiO_4 est donnée dans la figure 5.

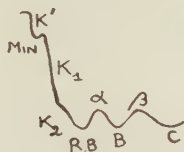


Fig. 5. — Co_2NiO_4 , absorption K.

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DES COMPOSÉS COMPLEXES DES ÉLÉMENTS DE LA TROISIÈME SÉRIE (Pt, Au, Re).

Ce chapitre comprendra deux sections d'inégale importance. La première section se rapportera à l'étude des composés complexes du platine; la seconde groupera quelques données se rapportant au cyanure d'or et au complexe de rhénium $K_2[ReCl_6]$.

SECTION A : COMPOSÉS DU PLATINE.

IV.A.1. Position du problème.

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, il existe très peu de données dans le domaine de la spectroscopie X des complexes des métaux de transition de la troisième série. En dehors d'une courte Note de Deodhar et Nigam [23] sur laquelle nous reviendrons dans la discussion des résultats expérimentaux, aucun travail n'avait été jusqu'à maintenant entrepris par spectroscopie X sur les composés complexes du platine.

Les produits étudiés ont été préparés et nous ont été donnés par P. Sakellaridis, Professeur à l'Université d'Athènes.

Les problèmes que nous nous étions posés au sujet des 20 composés complexes du platine peuvent se résumer ainsi :

- Obtention de la forme des discontinuités d'absorption $L_{I,II}$, L_{II} , $L_{I,III}$.
- Étude des structures d'absorption proches de la discontinuité L_{III} .
- Examen de la position de la discontinuité L_{III} des complexes par rapport à celle du métal pur. Ce dernier point devant fournir des informations sur la charge réelle du métal, noyau du composé complexe.

Un résumé de ces travaux, se rapportant seulement à l'étude des discontinuités L_{III} , a déjà été publié par nous [20]; ce travail portait sur le dépouillement de 520 microphotogrammes.

IV.A.2. Résultats expérimentaux.

La description du montage et les techniques employées ayant été décrites au chapitre II, nous ne reviendrons pas sur ces questions.

Malgré tout le soin que nous avons apporté à examiner les formes des courbes, il ne nous a pas toujours été possible d'arriver à des certitudes. Nous avons donc été obligé, dans les cas douteux, de mentionner les phénomènes, affectés d'une probabilité. La probabilité a été prise égale au quotient du nombre de microphotogrammes présentant le phénomène sur le nombre total de microphotogrammes examinés.

α. FORMES DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION : 1^o DISCONTINUITÉS L_{III}.

— a. *Chute simple. Chute double.* — La discontinuité est simple pour 14 composés (tableau XIV) et semble double pour les six derniers. On a donc établi un tableau dans lequel on a groupé différents résultats.

TABLEAU XIV.

*Probabilités d'existence d'une discontinuité double (L_{III}, L_I)
et de présence d'une raie blanche (L_{III}, L_{II}).*

Composés complexes.	Forme L _{III} (chute double).	Raie blanche.		Forme L _I (chute double).
		L _{III} .	L _{II} .	
Pt (métal pur).....	0	1	0	—
Na ₂ [Pt (CN) ₄], 3 H ₂ O.....	0	1	0,8	?
K ₂ [Pt (CN) ₄].....	0	1	0,66	?
Ba [Pt (CN) ₄], 4 H ₂ O.....	0	1	0,8	0,5
K ₂ [PtCl ₂ (CN) ₄], 2 H ₂ O.....	0	1	0,8	0,5
K ₂ [Pt Br ₂ (CN) ₄], 2 H ₂ O.....	0	1	0,5	?
Na ₂ [Pt (OH) ₆].....	0	1	1	0,5
H ₂ [Pt (OH) ₆].....	0	1	0,8	0,5
K ₂ [PtCl ₆].....	0	1	0,16	0,5
(NH ₄) ₂ [PtCl ₆].....	0	1	0,16	0,5
[(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt].....	0	1	0,16	0,5
K ₂ [PtCl ₂ (NO ₂) ₂].....	0	1	0,16	?
[Pt (NH ₂ OH) ₄] (OH) ₂	0	1	0,66	?
[Pt (OH) ₂ (NH ₂ OH) ₂].....	0	1	0,16	?
(NH ₄) ₂ [Pt (SO ₃) ₂] H ₂ O.....	0	1	0,66	?
K ₂ [PtCl ₄].....	0,4	1	0	0,5
(NH ₄) ₂ [PtCl ₄].....	0,33	1	0	0,5
K ₂ [Pt (SCN) ₄].....	0,5	1	0	?
[PtCl ₄] [Pt (NH ₃) ₄].....	0,66	1	0	?
(NH ₄) ₂ [PtCl ₃ (HSO ₃) ₃].....	0,5	1	0	?
(NH ₄) ₂ [Pt (NH ₄ SO ₃) ₄].....	0,8	1	0,16	?

La probabilité varie entre 0 (négation du phénomène avec certitude) et 1 (affirmation du phénomène avec certitude).

L'incertitude provient du fait que les phénomènes sont parfois de faible amplitude et presque à la limite des possibilités expérimentales.

b. *Raie blanche*. — Les discontinuités L_{III} des 20 composés complexes présentent toutes une « raie blanche » (maximum d'absorption le plus voisin de L_{III}) plus marquée que celle qu'on observe dans le spectre d'absorption L_{II} du métal.

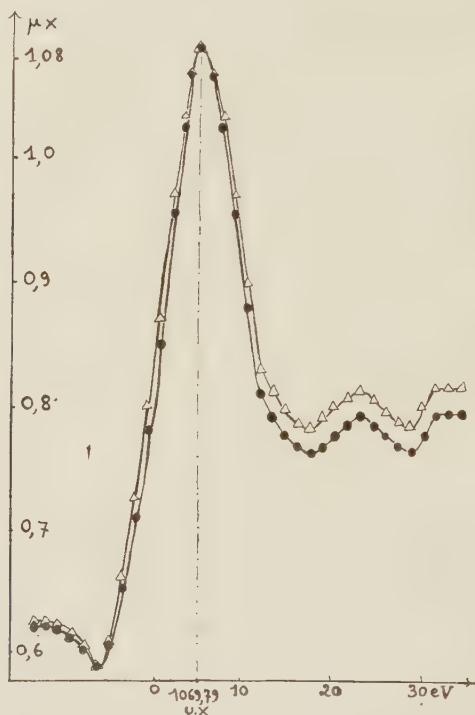


Fig. 6. — $[Pt(OH)_6]Na_2$, absorption L_{III} .

● Courbe d'absorption.
 Δ » microphotométrique.

Une étude photométrique complète a été entreprise (fig. 6) afin de transformer la courbe microphotométrique en courbe d'absorption pour le composé complexe $[Pt(OH)_6]Na_2$.

On a porté sur le même graphique la courbe d'absorption et la courbe expérimentale ramenée à la même échelle en prenant une hauteur égale pour la raie blanche. On peut voir ainsi l'importance de la correction apportée. La description de la méthode employée pour faire cette transformation a été décrite par A. Ganson [24].

La figure 7 groupe quatre courbes intégrées, à titre d'exemple.

Dans le tableau XIV (colonne 2), la probabilité marquée 1 indique la certitude que nous avons de l'existence de la raie blanche L_{III} de ces 20 composés.

2° DISCONTINUITÉS L_{II} . — Les discontinuités d'absorption L_{II} sont toujours moins nettes que les discontinuités correspondantes L_{III} . Notre travail a donc été beaucoup plus difficile en ce qui concerne l'établissement des formes de ces discontinuités.

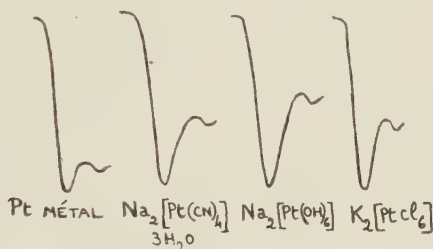


Fig. 7. — Raies blanches L_{III} du platine et de 3 composés du platine.

Recherche de la raie blanche. — On a choisi un composé complexe pour lequel la discontinuité L_{III} présentait une très forte raie blanche, car, c'est sur un tel composé qu'on avait le plus de chance de mettre en évidence une raie blanche L_{II} si celle-ci existait.

Signalons que jusqu'à présent on n'a pas trouvé une telle raie blanche sur la discontinuité L_{II} du métal [18].

Les temps de pose nécessaires à l'obtention de tels spectres pour le composé choisi $[Pt(OH)_6]Na_2$, étaient de 10 et 20 h.

On a pu établir avec certitude l'existence d'une telle raie blanche L_{II} pour le composé $[Pt(OH)_6]Na_2$. On a donc inscrit dans la colonne correspondante à la raie blanche L_{II} et pour ce composé, le chiffre 1 exprimant cette certitude.

Pour les autres composés, la durée des poses (de 10 à 20 h) excluait une étude systématique. Nous avons donc utilisé les plaques impressionnées pour obtenir les discontinuités L_{III} , que nous avons dépouillées pour examiner la discontinuité L_{II} . Les résultats sont consignés dans la troisième colonne du tableau XIV. On remarque que la raie blanche L_{II} est fort probable pour les premiers composés, hypothétique pour ceux du milieu du tableau et apparemment inexistante pour les derniers composés.

3° DISCONTINUITÉ L_I . — La discontinuité L_I est encore moins nette que les discontinuités précédentes. Pour la plupart des composés on n'a

obtenu aucune information relative à la discontinuité L_I et dans la quatrième colonne du tableau XIV figure un point d'interrogation. Dans les autres cas, où l'on a pu tirer quelques considérations relatives à cette discontinuité, il a semblé que celle-ci tombait en deux temps.

TABLEAU XV.

Produits.	Position des structures par rapport à la discontinuité (eV).		
	Raie blanche (max. abs.).	Raie noire (min. abs.).	1 ^{er} minimum (max. abs.).
Pt (métal pur).....	3,9 ₁	12	18
Na ₂ [Pt (CN) ₄], 3 H ₂ O.....	5,6	17	25
K ₂ [Pt (CN) ₄].....	4,5	15	23
Ba [Pt (CN) ₄], 4 H ₂ O.....	5,4	15	25
K ₂ [Pt Cl ₂ (CN) ₂], 2 H ₂ O.....	5,2	17	25
K ₂ [Pt Br ₂ (CN) ₂], 2 H ₂ O.....	6,7	19	27
Na ₂ [Pt (OH) ₆].....	5,4	17	24
H ₂ [Pt (OH) ₆].....	4,6	16	24
K ₂ [Pt Cl ₆].....	3,3	11	16
(NH ₄) ₂ [Pt Cl ₆].....	4,2	15	18
[(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt].....	4,6	13	19
K ₂ [Pt Cl ₂ (NO ₂) ₂].....	4,8	12	17
[Pt (NH ₂ OH) ₄] (OH) ₂	6,0	—	—
[Pt (OH) ₂ (NH ₂ OH) ₂].....	3,9	12	23
(NH ₄) ₂ [Pt (SO ₃) ₂] H ₂ O.....	7,3	14	36

	Position des structures par rapport à la raie blanche.		
	Raie blanche (max. abs.).	Raie noire (min. abs.).	1 ^{er} minimum (max. abs.).
K ₂ [Pt Cl ₄].....	0	5,8	13
(NH ₄) ₂ [Pt Cl ₄].....	0	5,8	13
K ₂ [Pt (SCN) ₄].....	0	4,5	9
[Pt Cl ₄] [Pt (NH ₃) ₄].....	0	12,7	25
(NH ₄) ₂ [Pt Cl ₃ (HSO ₃) ₂].....	0	7,6	14
(NH ₄) ₂ [Pt (NH ₄ SO ₃) ₄].....	0	6,8	11

Ce fait ne présentant aucune certitude, il a été affecté du coefficient 0,5 signifiant que les probabilités des deux possibilités, chute simple ou chute en deux temps, étaient égales.

β. STRUCTURES PROCHES DE LA DISCONTINUITÉ L_{III} . — Les mesures des structures proches des discontinuités d'absorption L_{III} ont été effectuées pour la série des 20 complexes. Les résultats sont groupés dans le tableau XV. Pour chaque complexe étudié, l'origine de la mesure de la position des structures était le point d'inflexion de la courbe micro-

photométrique correspondant à la discontinuité, exception faite pour les six composés de la seconde partie du tableau XV. Pour ces derniers, comme on l'a vu précédemment, leur discontinuité n'apparaît pas toujours simple; il était donc difficile de localiser d'une manière univoque le point d'inflexion qui permet en principe de déterminer la fréquence de la discontinuité. La position des structures est donnée dans ce cas par rapport au minimum d'intensité de la raie blanche.

TABLEAU XVI.

Produits.	Position de la raie blanche (u. X).	Position de la raie blanche par rapport à celle du métal pur (eV).
Pt (métal pur).....	1 069,87	—
Na ₂ [Pt (CN) ₄], 3 H ₂ O.....	1 069,59 ± 0,06	3,0 ± 0,4
K ₂ [Pt (CN) ₄].....	1 069,59 ± 0,07	3,0 ± 0,4
Ba [Pt (CN) ₄], 4 H ₂ O.....	1 069,61 ± 0,03	2,8 ± 0,2
K ₂ [Pt Cl ₂ (CN) ₂], 2 H ₂ O.....	1 069,62 ± 0,05	2,7 ± 0,3
K ₂ [Pt Br ₂ (CN) ₂], 2 H ₂ O.....	1 069,57 ± 0,07	3,1 ± 0,4
Na ₂ [Pt (OH) ₆].....	1 069,79 ± 0,08	0,8 ± 0,6
H ₂ [Pt (OH) ₆].....	1 069,76 ± 0,13	1,1 ± 0,9
K ₂ [Pt Cl ₆].....	1 069,90 ± 0,13	—0,3 ± 0,9
(NH ₄) ₂ [Pt Cl ₆].....	1 069,91 ± 0,09	—0,4 ± 0,7
[(NH ₄) ₂ Cl ₂ Pt].....	1 069,7 ± 0,2	1,1 ± 1,4
K ₂ [Pt Cl ₄].....	1 070,01 ± 0,06	—1,6 ± 0,7
(NH ₄) ₂ [Pt Cl ₄].....	1 070,03 ± 0,05	—1,8 ± 0,6
K ₂ [Pt (SCN) ₄].....	1 069,62 ± 0,15	2,7 ± 0,9
[Pt Cl ₄] [Pt (NH ₃) ₄].....	1 069,83 ± 0,08	0,0 ± 0,4
(NH ₄) ₂ [Pt Cl ₃ HSO ₃].....	1 069,81 ± 0,15	0,7 ± 0,9
(NH ₄) ₂ [Pt (NH ₃ SO ₃) ₄].....	1 069,63 ± 0,1	2,5 ± 0,9
K ₂ [Pt Cl ₂ (NO ₂) ₂].....	1 069,85 ± 0,13	0,2 ± 0,9
[Pt (NH ₂ OH) ₄] (OH) ₂	1 069,83 ± 0,06	0,2 ± 0,3
[Pt (OH) ₂ (NH ₂ OH) ₂].....	1 069,91 ± 0,07	—0,3 ± 0,3
(NH ₄) ₂ [Pt (SO ₃) ₂] H ₂ O.....	1 069,62 ± 0,09	2,7 ± 0,6

γ. POSITION DE LA DISCONTINUITÉ L_{III} DES COMPLEXES PAR RAPPORT A LA DISCONTINUITÉ DU MÉTAL PUR. — Le déplacement des détails caractéristiques du spectre d'absorption L_{III} des complexes par rapport à ceux du métal pur a été repéré grâce à la mesure de la position de la raie blanche, mesure effectuée dans les mêmes conditions pour le métal pur et pour les composés complexes : égalité de poids de métal pur dans les différents écrans afin de minimiser l'effet d'épaisseur dans la comparaison métal-complexes, mêmes raies de références. D'autre part, des mesures de contrôle ont été effectuées par comparaison directe de deux spectres d'absorption L_{III} du métal pur et de complexe en impressionnant successivement la partie haute et la partie basse d'une même plaque photographique. Cette seconde méthode, plus longue, nous a donné les

mêmes résultats et la précision n'était pas meilleure que dans la première méthode.

La valeur absolue de la position de la raie blanche du métal pur a été prise égale à 1069,87 u. X d'après le travail de M^{lles} Y. Cauchois et I. Manesco [18].

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau XVI. La limite d'erreur a été calculée comme étant la différence des écarts observés divisés par la racine de n , n étant le nombre de valeurs expérimentales.

IV.A.3. Tentatives d'interprétation.

α . FORMES DES COURBES. — Nous limiterons la discussion aux deux composés $K_2 [Pt (CN)_4]$ et $K_2 [Pt (Cl)_6]$ pour lesquels nous possédons de nombreuses données obtenues par d'autres méthodes que la spectroscopie X.

a. Complexe $K_2 [Pt (CN)_4]$. — Ce composé est diamagnétique ($\mu = 0$) et sa structure est carré plan d'après les études cristallographiques ([44], [56]), et les preuves tirées de l'existence d'isomères pour les composés substitués.

Si l'on part de la configuration de l'ion Pt^{2+} (tableaux XVII), on peut proposer le schéma électronique carré plan $5d\ 6s\ 6p^2$. Ce schéma ne comportant pas d'électrons célibataires est compatible avec le diamagnétisme. L'absence d'information sur le spectre d'absorption K ne permet pas de vérifier l'existence de lacunes $6p$. Par contre, l'existence d'une raie blanche L_{III} nette qu'on interprétait jusqu'à maintenant comme due à une lacune de la bande $5d$ semble difficile à expliquer par un tel schéma.

b. Complexe $K_2 [Pt Cl_6]$. — Ce composé est diamagnétique ($\mu = 0$) et sa structure est octaédrique d'après les données cristallographiques ([44], [56])

TABLEAU XVII.

Pt^{2+}	$5d$	$6s$	$6p$
Ion libre	$\left \times \times . \times \times . \times \times . \times \right $	$\left \right $	$\left \right $
Pt^{II}	$5d$	$6s$	$6p$
Carré plan $5d\ 6s\ 6p^2$	$\left \times \times . \times \times . \times \times . \times \times \right $	$\left \times \times \right $	$\left \times \times . \times \times . \right $
	$\leftarrow \text{-----} \rightarrow$		
Pt^{4+}	$5d$	$6s$	$6p$
Ion libre	$\left \times \times . \times . \times . \times . \times \right $	$\left \right $	$\left \right $
Pt^{IV}	$5d$	$6s$	$6p$
Octaédrique $5d^2\ 6s\ 6p^3$	$\left \times \times . \times \times . \times \times . \times \times \right $	$\left \times \times \right $	$\left \times \times . \times \times . \times \times \right $
	$\leftarrow \text{-----} \rightarrow$		

Si l'on part de la configuration de l'ion Pt^{4+} (tableau XVII, 3^e ligne) et qu'on introduise six paires d'électrons à partager entre le noyau et

les atomes de chlore, on arrive à la configuration octaédrique $5d^2 6s 6p^3$. Celle-ci ne comportant pas d'électrons célibataires, interprète bien les données magnétiques.

Déjà on avait remarqué (Syrkin et Diatkina [58]) qu'il y avait pour ces deux composés résonance entre la structure ionique et la structure covalente et qu'« il n'est pas possible de décider de la nature exacte de la liaison dans ces complexes, simplement sur les bases des données magnétiques ». Le fait d'avoir trouvé des raies blanches pour ces composés, apporte des éléments nouveaux à l'idée qu'il n'est pas possible de se fier simplement aux données magnétiques.

β. ÉTAT DE VALENCE DE L'ATOME CENTRAL. — *a. Comparaison avec le travail de Deodhar et Nigam.* — Nos résultats expérimentaux, consignés dans le tableau XVI, révèlent pour la plupart de nos complexes une charge légèrement positive, voire nulle et dans quelques cas une charge qui pourrait être légèrement négative. Ces résultats sont en plein accord avec les idées émises par les différents théoriciens qui se sont penchés sur ces questions ([44], [45]), mais par contre en parfait désaccord avec la courte Note de G. Deodhar et A. N. Nigam [23]. Ces auteurs trouvent en effet des déplacements négatifs de la discontinuité des complexes par rapport au métal, allant jusqu'à 17,9 eV.

Il se trouve que Deodhar et Nigam ont étudié les composés $K_2 [Pt Cl_4]$, $(NH_4)_2 [Pt Cl_4]$, $K_2 [Pt Cl_6]$ et $(NH_4)_2 [Pt Cl_6]$ que nous avons étudiés aussi. On a donc groupé dans le tableau XVIII les résultats avec leur origine.

TABLEAU XVIII.

Composés.	Discontinuité L_{III} (u. X).		Raie blanche L_{III} (u. X) (Collet).
	Deodhar et Nigam.	— Collet.	
$(NH_4)_2 [Pt Cl_4]$	1 070,80	—	1 070,03 ± 0,05
$K_2 [Pt Cl_4]$	1 070,30	—	1 070,01 ± 0,06
$(NH_4)_2 [Pt Cl_6]$	1 070,96	1 070,3	1 069,91 ± 0,09
$K_2 [Pt Cl_6]$	1 071,45	1 070,2	1 069,90 ± 0,13

Ce tableau nécessite quelques remarques :

— Nous n'avons pas donné de valeur pour la position de la discontinuité L_{III} pour les deux composés $(NH_4)_2 [Pt Cl_4]$ et $K_2 [Pt Cl_4]$, en effet, cette discontinuité ne nous paraissait pas simple.

Nous avons donné à titre indicatif la valeur de la position de la discontinuité L_{III} pour les deux composés $(NH_4)_2 [Pt Cl_6]$ et $K_2 [Pt Cl_6]$. En effet, la présence d'une forte raie blanche perturbe l'aspect de la discontinuité et il est dans ce cas difficile d'obtenir une valeur avec une grande préci-

sion. Pour chaque couple de composés, nous obtenons des valeurs identiques lorsque nous passons du complexe de potassium au complexe d'ammonium.

— G. B. Deodhar et A. N. Nigam ne mentionnent pas l'existence des raies blanches, ni la possibilité d'une discontinuité complexe pour les deux premiers composés.

Ces auteurs trouvent une différence notable, à l'intérieur de chaque couple de composés, lorsqu'on passe du complexe de potassium au complexe d'ammonium. Mais si cette différence est à peu près de même valeur (0,50 et 0,49 u. X), on est surpris de constater qu'elle est positive dans un cas et négative dans l'autre.

Nous arrêterons là la discussion de cette courte Note de Deodhar et Nigam dont les résultats assez surprenants suscitent quelque méfiance.

b. Confrontation avec les données des chimistes. — Si nous classons maintenant les groupements par ordre décroissant en commençant par ceux qui provoquent le plus fort déplacement positif de la discontinuité (correspondant à la plus forte charge du platine dans le complexe), on aurait la liste suivante pour les composés du platine II.

CN : 3 eV; SO₃ : 2,7 eV; SCN⁻ : 2,7 eV; SO₃HNH₃⁺ : 2,5 eV; Cl⁻ : — 1,7 eV.

Si l'on compare avec l'échelle donnée par P. Job [26] qui constate : « En ce qui concerne les radicaux négatifs, ils se dissimulent d'autant plus volontiers qu'ils ont moins d'électroaffinité (c'est surtout vrai pour les anions complexes), c'est donc CN qui se dissimule le plus facilement. » On peut les classer ainsi par ordre décroissant : CN⁻, NO₂⁻, SO₃⁻, C₂O₄⁻, SCN⁻, NO₃⁻.

Si l'on enlève à cette liste les groupements qui n'étaient pas présents dans les échantillons que nous avons étudiés, nous retrouvons bien dans l'ordre la suite : CN⁻, SO₃⁻, SCN⁻.

Cet accord mérite d'être signalé.

D'autre part, les études de L. E. Orgel [40 a] portant sur la séparation des niveaux *d* des états dégénérés (splitting Dq) permettent d'établir, pour les complexes du cobalt, une échelle à peu près identique.

SECTION B : [Au (CN)₂] K ET [Re Cl₆] K₂.

IV.B.1. Cyanure d'or.

α. POSITION DU PROBLÈME. — Les groupements cyanures ayant provoqué le phénomène le plus important de déplacement de la discon-

tinuité L_{III} parmi les autres complexes du platine, il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude du cyanure d'or. En effet, H. Semat [52] avait déjà entrepris un travail se rapportant à la discontinuité L_{III} de ce cyanure et n'avait trouvé aucun déplacement entre la position de la discontinuité du cyanure et celle du métal pur.

β. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Afin de pouvoir utiliser les données de C. Mandé [6] relatives à l'or et à deux alliages or-palladium, on s'est placé dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques : même poids de métal contenu dans les écrans, même système de références.

1° *Formes des discontinuités d'absorption.* — La figure 8 donne la forme des discontinuités L_I , L_{II} et L_{III} pour le complexe cyané ainsi que

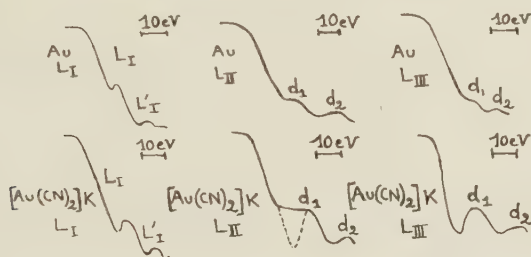


Fig. 8.

pour l'or (d'après Mandé [36]). La forme de la discontinuité L_{III} confirme le travail de Semat, mais la raie blanche que nous avons obtenue est beaucoup mieux résolue. La discontinuité L_{II} semble présenter une raie blanche (probabilité 0,4 environ). Son tracé est marqué en pointillé sur la figure 8. La discontinuité L_I tombe nettement en deux temps.

TABEAU XIX.

Composés.	L_{II}		L_{III}	
	d_1	d_2	d_1	d_2
Au pur	11,6	27,8	12,8	24,5
Alliage A (80 % Au).....	14,5	34,0	16,1	29,7
» B (40 % Au).....	20,0	37,8	20,2	32,9
[Au(CN) ₂]K.....	17,5	34,0	12,0	29,0

d_1 . distance en électrons-volts entre le 1^{er} maximum et la discontinuité;

d_2 , » » 2^e » »

2° *Structures proches des discontinuités L_{II} et L_{III} .* — On a groupé au tableau XIX les distances des structures à la discontinuité pour les

complexes cyanés, pour le métal pur, ainsi que pour les deux alliages étudiés par Mandé. Le passage du métal au complexe cyané provoque le déplacement des structures L_{II} dans le même sens que pour les alliages, mais il n'en est pas de même pour L_{III} où la position de la première structure (12 eV) paraît aberrante. Ce fait doit être dû à l'apparition d'une raie blanche sur cette discontinuité.

3° *Position de la discontinuité L_{III} .* — Les résultats sont groupés au tableau XX.

TABLEAU XX.

Composés.	Abs. L_{III} (u. X).	Raie blanche (u. X).	1 ^{er} max. (u. X).
$[Au(CN)_2]K$	$1\,037,88 \pm 0,05$	$1\,037,32 \pm 0,06$	$1\,036,8$
Au (métal).....	$1\,037,86$	—	—

Nos résultats confirment et complètent l'étude de H. Semat [52]. Il n'y a bien aucun déplacement entre le spectre d'absorption K du métal et celui du complexe cyané.

γ. ESSAI DE GÉNÉRALISATION SUR LE PHÉNOMÈNE D'APPARITION DES RAIES BLANCHES. — On a groupé au tableau XXI les résultats relatifs à la présence et à l'absence, ou à la probabilité de présence pour les cas douteux, des raies blanches dans les métaux purs et dans les complexes cyanés du platine et de l'or.

TABLEAU XXI.

Composés.	Raie blanche	
	L_{III}	L_{II}
Pt (métal).....	1	0
$[Pt(CN)_4]K_2$	1	0,66
Au (métal).....	0	0
$[Au(CN)_2]K$	1	0,4

On peut conclure au fait que lorsqu'on passe du métal au complexe cyané, la possibilité d'apparition de raies blanches augmente.

IV.B.2. Complexe du rhénium $[ReCl_6]K_2$.

α. POSITION DU PROBLÈME. — Ce composé avait été étudié lors de la détermination des poids des écrans (*cf.* chap. II). Nous pensions entreprendre une étude complète des composés complexes du rhénium, mais nous n'avons pu réussir à nous procurer les échantillons; un laboratoire polonais possède bien de tels produits, mais il se réserve la possibilité d'entreprendre de son côté cette étude. Nous donnons donc ici les résultats se rapportant au composé $[ReCl_6]K_2$.

β. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — *a. Forme.* — Les discontinuités L_{II} et L_{III} présentent une très forte raie blanche. Le schéma électronique présente une bande d incomplète, il y a trois électrons célibataires et le moment magnétique est de $3,87 \mu_B$ (tableau XXII).

TABLEAU XXII.

Re^{3+}	$5d$					$6s$	$6p$
Ion libre	×	. ×	. ×	.	.		
Re^{IV}	$5d$					$6s$	$6p$
Octaédrique	×	. ×	. ×	. × × . × ×		× ×	× × . × × . × ×
$5d^2 6s 6p$							

Si l'on compare les schémas électroniques de $[Pt Cl_6] K_2$ et $[Re Cl_6] K_2$, on voit que la différence porte sur la bande $5d$, complète pour l'un et présentant trois trous pour le second composé.

La raie blanche étant beaucoup plus intense pour le second composé, on peut peut-être voir dans ce phénomène un argument en faveur de l'hypothèse selon laquelle l'intensité de la raie blanche serait fonction de l'importance de la lacune dans la bande d .

b. Position. — On a groupé au tableau XXIII les résultats relatifs à notre composé ainsi que les valeurs de la position de la discontinuité L_{III} et de la raie blanche L_{III} pour le rhénium métal [14] et pour deux oxydes [35].

TABLEAU XXIII.

Composés.	Abs. L_{III} (u. X).	Raie blanche (u. X).	Degré de valence.
Re (métal).....	1174,63	1174,05	0
$[ReCl_6]K_2$	1174,45 ± 0,06	1173,85 ± 0,07	env II
$ReO_2, 2H_2O$	1174,26	1173,79	IV
ReO_4K	1174,08	1173,67	VII

On voit que le rhénium dans notre complexe a bien une valence inférieure à sa valence théorique IV, de l'ordre de II.

La différence entre le métal pur et le complexe est faible, de l'ordre de 0,18 u. X, soit environ 1,5 eV dans ce domaine, c'est-à-dire que nous travaillons à la limite de la méthode.

Le résultat relatif à la faible charge du noyau confirme le point de vue des chimistes à ce sujet.

CHAPITRE V.

CONCLUSIONS.

V.1. Bilan expérimental.

Nous avons travaillé tout au long de cette étude à la limite des possibilités expérimentales. Il résulte de ce fait qu'il nous a fallu déployer un effort considérable pour obtenir des résultats, et que malgré cela, seuls quelques résultats sont certains, les autres données étant seulement probables. Dans la présentation de notre travail nous avons préféré mettre honnêtement ce fait en évidence.

Notre étude portant sur 48 composés complexes a nécessité la prise de 270 spectres d'absorption, totalisant 930 h de pose aux rayons X. Le nombre d'enregistrements au microphotomètre a dépassé le millier, afin d'obtenir des résultats valables.

Bien que la méthode que nous avons employée présente de tels inconvénients, elle est néanmoins supérieure à la méthode utilisant des compteurs, cette dernière méthode ne nous aurait en effet jamais permis d'atteindre, dans les courbes d'absorption, les faibles détails que nous avons mis en évidence.

Le champ de nos investigations, comme nous l'avons vu au chapitre I, était singulièrement limité, puisque nous n'avons pu aborder l'étude des complexes de la deuxième série (Pd, Rh, Ru) et que nous avons dû nous limiter à l'étude des spectres K des composés de la première série (Co, Ni) et des spectres L des composés de la troisième série (Pt, Au, Re). La seule possibilité actuelle d'extension de notre travail serait d'entreprendre l'étude des spectres L des complexes de l'iridium et de l'osmium.

Peut-être sera-t-il possible un jour d'aborder l'étude des spectres L des composés de la première série (si l'on arrive à réaliser des écrans extrêmement minces de ces composés) et d'entreprendre l'étude des complexes de la deuxième série (si l'on arrive à mettre au point des systèmes donnant une bien meilleure résolution dans ce domaine). A ce moment seulement l'étude des composés complexes par spectroscopie X fera de nouveau un pas en avant.

V.2. Bilan théorique.

On s'est efforcé de montrer les possibilités de la méthode utilisée, en particulier, on a longuement discuté le problème de la structure du nickel bis-acétylacétone hydraté. Les difficultés rencontrées ont été exposées, tant au point de vue de l'obtention d'un échantillon dans un état bien défini, que du point de vue de l'interprétation des données bibliographiques relatives à ce composé. On a enfin montré quelles pouvaient être les possibilités d'information apportées par la spectroscopie X, qui permet d'abord d'éliminer la structure tétragonale et qui apporte ensuite, par un procédé indirect, un faible argument en faveur de la structure octaédrique.

L'interprétation des spectres nous a permis de développer notre conception relative aux spectres d'absorption K des complexes octaédriques d'une part, et d'autre part, de donner une nouvelle explication du spectre du complexe $K_2 [Ni (CN)_4]$ qui nous semble plus cohérente que les théories exposées jusqu'alors.

Dans l'étude des complexes aminés du cobalt, nous nous sommes heurté aux mêmes difficultés qu'avaient rencontrées M^{lle} Brigando [6], à savoir l'insensibilité des méthodes employées, incapables de déceler des différences entre les spectres d'absorption de ces différents composés.

L'étude de quelques oxydes mixtes du cobalt nous a permis de confirmer les résultats acquis déjà par J. Robin [47] par d'autres méthodes.

Dans le domaine des complexes du nickel, comme dans celui des complexes du platine et du rhénium, on a mis en évidence d'une manière expérimentale, le fait que le noyau d'un complexe possède une faible charge positive. Cette théorie reçoit donc par notre étude une démonstration expérimentale.

Dans l'étude des composés du platine, on a retrouvé dans les déplacements de la discontinuité d'absorption L_{III} des complexes par rapport à celle du métal pur, l'échelle de stabilité des complexes donnés par le Professeur P. Job [26].

La mise en évidence d'une raie blanche nette sur les discontinuités L_{III} des composés diamagnétiques $K_2 [Pt (CN)_4]$ et $K_2 [Pt Cl_6]$ est un résultat des plus intéressants, car inattendu, pour éclaircir la théorie de l'apparition des raies blanches.

La mise en évidence d'une raie blanche sur les spectres d'absorption L_{II} d'un complexe du platine $[Pt (OH)_6]Na_2$ prend toute sa valeur du fait de l'absence d'une telle raie blanche sur le spectre L_{II} du platine métal.

Un dépouillement complet de la courbe d'absorption L_{III} de ce composé a été réalisé.

L'étude du complexe $[Au (CN)_2]K$ nous apporte quelques éclaircissements de détails, et celle de $[ReCl_6]K_2$ nous a permis d'enregistrer une raie blanche de très grande intensité.

En plus de ces résultats ayant une incidence sur nos conceptions de la structure des composés, nous avons accumulé un grand nombre de données qui peut-être un jour seront interprétées, telles les structures au voisinage de discontinuités L_{III} des 20 composés complexes du platine

D'autre part, nous avons eu l'occasion de jauger la valeur des schémas électroniques de Pauling qui, dans de nombreux cas, permettent de décrire la réalité avec une bonne approximation, mais qui se montrent parfois défaillants à décrire la réalité dans sa complexité. Un nouveau pas en avant sera accompli lorsqu'on saura construire des schémas plus perfectionnés.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] BASU et CHATTERGI, *Z. Phys. Chem.*, t. 209, 1958, p. 360.
- [2] O. BECKMAN, *Ark. Fys.*, t. 9, n° 32, 1955, p. 495.
- [3] H. A. BETHE, *Handbuch der Physik*, t. 24, fasc. I, 1933, p. 469.
- [4] M. A. BLOKHIN et A. N. GUSATINSKI, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, ser. fiz., t. 22, 1956, p. 125.
- [5] K. BOKE, *Z. Phys. Chem.*, N. F., t. 10, 1956, p. 59.
- [6] J. BRIGANDO, *Thèse*, Paris, 1956.
- [7] K. G. BROGREN, *Nova Acta reg. Soc. Sc. Uppsala*, 4^e série, t. 14, n° 4, 1948.
- [8] C. J. BULLEN, *Nature*, t. 177, 1956, p. 537.
- [9] Y. CAUCHOIS, *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*, Paris, 1948.
- [10] Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 7^e série, t. 3, 1932, p. 320.
- [11] Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 7^e série, t. 4, 1933, p. 61.
- [12] Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 8^e série, t. 6, 1945, p. 89.
- [13] Y. CAUCHOIS, *Spectre X et liaison chimique*, 3^e Réunion de Chimie-Physique, Paris.
- [14] Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 7^e série, t. 8, 1937, p. 267.
- [15] Y. CAUCHOIS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 224, 1947, p. 1556.
- [16] Y. CAUCHOIS et C. BONNELLE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 245, 1957, p. 1230.
- [17] Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, *Tables de constantes et données numériques. I. Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X*, Paris, 1947.
- [18] Y. CAUCHOIS et I. MANESCO, *Disq. Mat. Phys.*, t. 1, 1943, p. 131.
- [19] Y. CAUCHOIS et N. F. MOTT, *Phil. Mag.*, t. 2, 1949, p. 1260.
- [20] V. COLLET, *C. R. Acad. Sc.*, t. 248, 1959, p. 1314.
- [21] V. COLLET, *C. R. Acad. Sc.*, t. 248, 1959, p. 2199.
- [22] F. A. COTTON et H. P. HANSON, *J. Chem. Phys.*, t. 26, 1957, p. 1758.
- [23] G. B. DEODHAR et A. N. NIGAM, *Naturwis. Dtsch.*, t. 45, 1958, p. 309.
- [24] A. GANSON, *Thèse 3^e cycle*, Paris, 1959.
- [25] J. VON HOENE, R. G. CHARLES et W. M. HICKAM, *J. Phys. Chem.*, t. 62, 1958, p. 1101.
- [26] P. JOB, *Chimie des métaux*, C. D. U., Paris, t. I, p. 75.
- [27] E. JÖNSSON, *Thèse*, Uppsala, 1928.
- [28] C. R. KANEKAR et R. S. NYHOLM, Expériences non publiées, citées par R. S. NYHOLM.

- [29] E. KAUER, *Z. Phys. Chem.*, N. F., t. 6, 1955, p. 105.
- [29 a] S. KIDA, J. FUGITA, K. NAKAMOTO et R. TSUCHIDA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, t. 31, 1958, p. 79.
- [30] G. E. KIMBALL, *J. Chem. Phys.*, t. 8, 1940, p. 188.
- [31] H. KOGARA, Y. SAITO et H. KUROYA, *J. Inst. Poly. Osaka Univ.*, série C, t. 4, n° 43, 1943.
- [32] H. Koyama et Y. SAITO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, t. 27, 1954, p. 113.
- [33] J. C. I. LIU et J. C. BAILAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 73, 1951, p. 5432.
- [34] G. MAKI, *J. Chem. Phys.*, t. 29, 1958, p. 162.
- [35] I. MANESCO, *C. R. Acad. Sc.*, t. 226, 1948, p. 1010.
- [36] C. MANDE, *Thèse*, Paris, 1958.
- [37] A. F. MARTELL et M. CALVIN, *Chemistry of the metal chelates compounds*, New-York, 1952.
- [38] G. MITCHELL et W. W. BEEMAN, *J. Chem. Phys.*, t. 20, 1952, p. 1298.
- [39] C. E. MOORE, *Atomic energy levels Nat. Bur. Standard V. S.*, circ. 11.467, 1952.
- [40] R. S. NYHOLM, *Chem. Rev.*, t. 53, 1953, p. 263.
- [40 a] L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, t. 23, 1955, p. 1004.
- [41] J. OWEN, *Proc. Roy. Soc.*, t. 213, 1952, p. 459.
- [42] L. G. PARRATT, *Phys. Rev.*, t. 56, 1939, p. 295.
- [43] L. G. PARRATT, C. F. HEMPSTEAD et E. L. JOSSEM, *Phys. Rev.*, t. 105, 1957, p. 1228.
- [45] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, London, 1948.
- [46] L. PAULING, *J. Chem. Phys.*, t. 45, 1948, p. 142.
- [44] F. K. RICHTMYER, S. W. BARNES et R. RAMBERG, *Phys. Rev.*, t. 46, 1934, p. 843.
- [47] J. ROBIN, *Thèse*, Paris, 1955.
- [48] E. RUCH, *S. B. Bayer Akad. Wiss.*, t. 20, 1954, p. 347.
- [49] A. SANDSTRÖM, *Z. Phys.*, t. 65, 1930, p. 632.
- [50] A. SANDSTRÖM, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Uppsala*, 4^e série, t. 9, n° 11, 1935.
- [51] V. H. SANNER, *Thèse*, Uppsala, 1941.
- [52] H. SEMAT, *Phys. Rev.*, t. 46, 1934, p. 688.
- [53] S. SHIBATA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, t. 30, 1957, p. 842.
- [54] S. SHIBATA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, t. 30, 1957, p. 753.
- [55] J. A. SOULÈS et C. H. SHAW, *Tech. Reps. 2, Ohio St Univ. Res. Found.*, 1954.
- [56] Y. K. SYRKIN et M. E. DIATKINA, *Structure of molecules and the chemical bond*, London, 1950.
- [57] J. H. VAN VLECK, *Magnetic and electric susceptibilities*, London, 1932, p. 282 et 301.
- [58] R. W. G. WYCKOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 44, 1922, p. 1239.
-

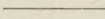
TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
CHAPITRE I. — Introduction.....	1
CHAPITRE II. — Techniques expérimentales.....	7
CHAPITRE III. — Étude des complexes des métaux de transition de la première série (nickel-cobalt).....	13
CHAPITRE IV. — Étude des composés complexes des éléments de la troisième série (platine, or, rhénium).....	36
CHAPITRE V. — Conclusions.....	48
BIBLIOGRAPHIE.....	51

SECONDE THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



La résonance paramagnétique nucléaire

Vu et approuvé :

Paris, le 6 juillet 1959.

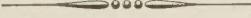
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

Joseph PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Jean SARRAILH



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

Quai des Grands-Augustins, 55.

155898-59

Dépôt légal, Imprimeur, 1959, n° 1354.

Imprimé en France.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

Quai des Grands-Augustins, 55.

155898-59

Dépôt légal, Imprimeur, 1959, n° 1354.

Imprimé en France.